

La liaison chimique

I - La liaison covalente

On rappelle que l'état énergétique d'un électron est représenté par sa fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ (la probabilité de présence de cet électron dans cet état énergétique est proportionnelle à $\Psi_{n,l,m}^2$) et que toute combinaison linéaire des fonctions d'onde est aussi solution de l'équation de SCHRODINGER qui régit le système (voir partie Atomistique).

1. Le recouvrement orbital.

La figure présente le cas de 2 atomes d'hydrogène H_A et H_B .

a / H_A et H_B avec leurs fonctions d'onde respectives Ψ_A et Ψ_B

b / La combinaison liante $\Psi_L = \Psi_A + \Psi_B$ et la fonction associée Ψ_L^2 .

c / La combinaison anti-liante $\Psi_{AL} = \Psi_A - \Psi_B$ et la fonction associée Ψ_{AL}^2 .

La liaison covalente implique l'existence d'un doublet électronique commun constitué par le recouvrement de 2 orbitales atomiques contenant chacune 1 électron (une probabilité notable de la présence simultanée des 2 électrons se trouve définie dans cet espace commun).

L'intégrale de recouvrement $S = \int \Psi_A \cdot \Psi_B dv$ rend compte des conditions énergétiques du recouvrement.

$S > 0$ correspond à une combinaison liante

du type $\Psi_L = \Psi_A + \Psi_B$

$S < 0$ correspond à une combinaison anti-liante

du type $\Psi_{AL} = \Psi_A - \Psi_B$

$S = 0$ correspond à une combinaison non liante

du type Ψ_{NL}

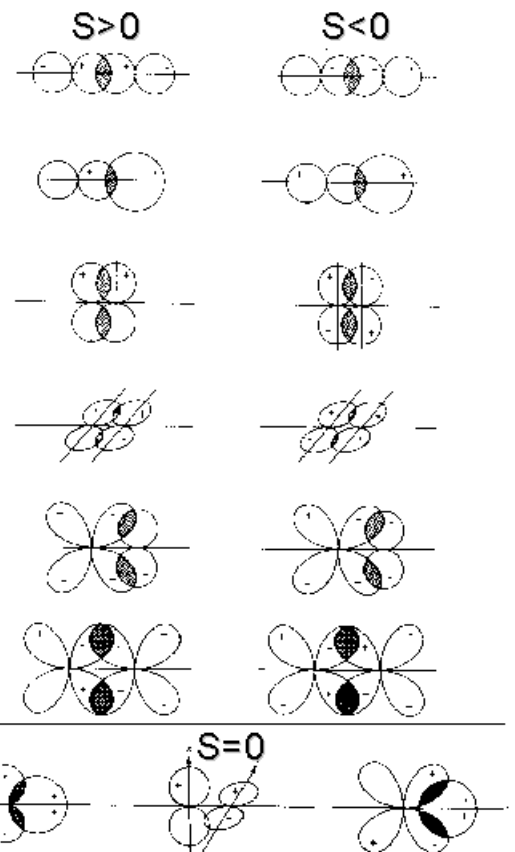
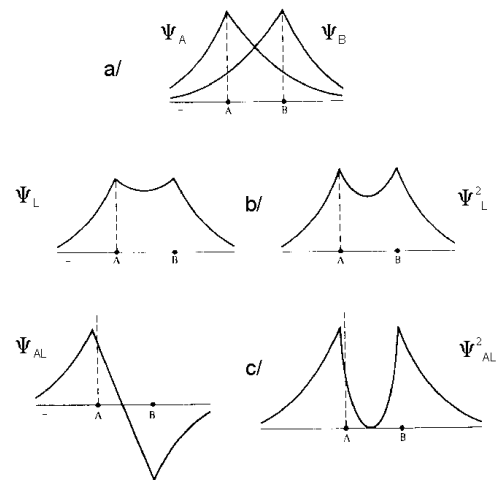
Le signe des fonctions d'onde atomiques est déterminant. Les différentes possibilités de recouvrement sont représentées sur la figure ci-contre.

La liaison covalente entre 2 atomes résulte du recouvrement de 2 orbitales atomiques (une pour chaque atome, contenant chacune 1 électron, il y a donc 2 états d'énergie atomiques) qui crée un doublet de liaison dont l'énergie peut prendre 2 valeurs qui correspondent aux cas liant ou anti-liant.

2. L'orbitale moléculaire.

Le recouvrement des niveaux atomiques (de la couche périphérique) 2 par 2 crée des niveaux " liant " et " anti-liant ". La somme des énergies des électrons isolés (états Ψ_A et Ψ_B) est la même que celle des énergies des états liant et anti-liant (états Ψ_L et Ψ_{AL}).

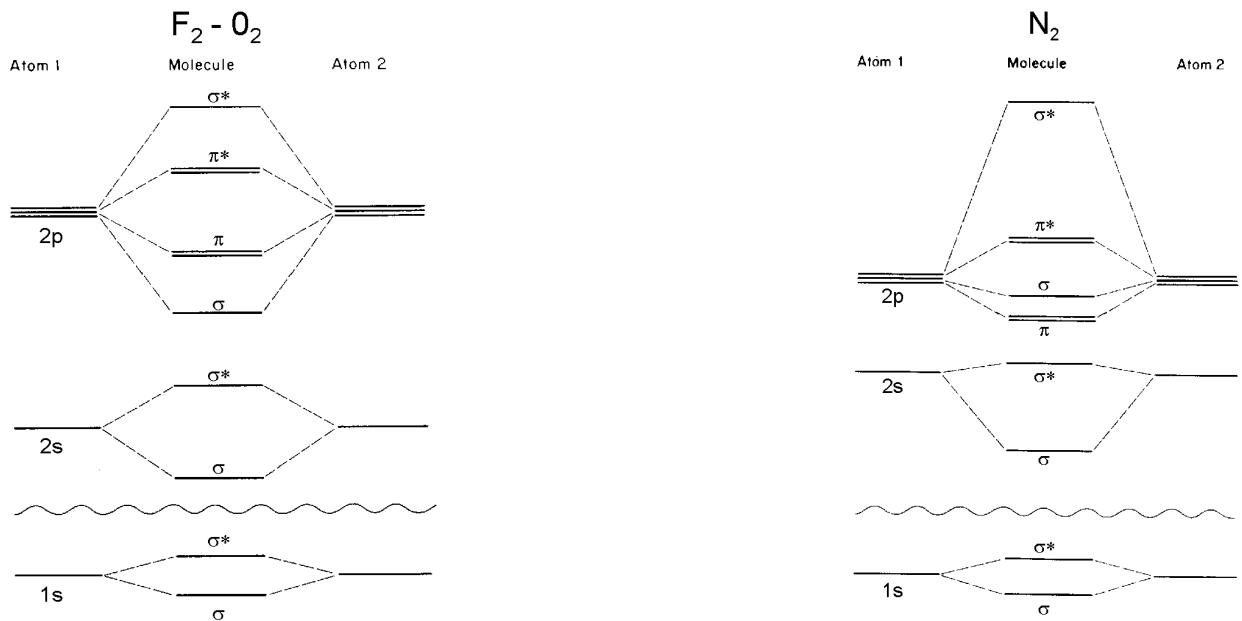
On peut représenter les différentes combinaisons possibles dans ce que l'on nomme le diagramme des orbitales moléculaires résultant du recouvrement des orbitales atomiques. Les diagrammes présentés page suivante traitent du cas des molécules homonucléaires (les 2 atomes sont identiques): F_2 , O_2 et N_2



L'ordre de liaison s'obtient en comptabilisant les doublets participant à l'orbitale moléculaire:

Ordre de liaison = Nombre de doublets liants - Nombre de doublets anti-liants.

Dans le cas de F_2 , l'ordre de liaison = 4-3 = 1 : il y a donc 1 doublet de liaison, la liaison est simple.



Une molécule qui ne comporte que des électrons appariés (en doublets) est dite diamagnétique (elle s'oriente dans le sens inverse du champ magnétique externe qu'on lui applique); s'il y a des électrons non appariés (électrons célibataires), la molécule est paramagnétique (elle s'oriente dans le sens du champ magnétique externe qu'on lui applique). Par exemple F₂ est diamagnétique alors que O₂ est paramagnétique (ainsi que NO).

3. Le rayon atomique covalent.

C'est la demi-distance entre des atomes identiques liés par liaison covalente; on la détermine:

- dans la molécule M₂ en phase vapeur (pour les alcalins par exemple)
- dans les structures cristallines comme le Carbone-diamant (cf cours dédié à l'état solide cristallisé), idem pour Si, Ge...

Le rayon covalent (r_c) varie en sens inverse de l'affinité électronique.