

La liaison covalente

Manon LECONTE - ENS de Lyon

Dernière mise à jour : 26 avril 2020

Merci à Joachim Galiana et Aderito Fins-Carreira pour leur précieuse aide.

Mots-clés : liaison covalente, modèle de Lewis, théorie des orbitales moléculaire, méthode LCAO, diagramme orbitalaire, énergie de liaison.

Niveau : L2

Pré-requis :

- Atomistique : tableau périodique des éléments, configuration électronique [L1]
- Mécanique quantique : équation de Schrödinger, hamiltonien, approximation de Born-Oppenheimer, orbitales atomiques [L2]
- Thermodynamique : relation entre enthalpie et énergie interne, grandeurs de réaction [L2]

Bibliographie :

- Définitions IUPAC de la règle de l'octet (*Lewis octet rule*), orbitale moléculaire (*molecular orbital*), orbitale liante (*bonding molecular orbital*), orbitale antiliante (*antibonding molecular orbital*), énergie de liaison (*bond energy*), énergie de dissociation (*dissociation energy*), liaison covalente (*covalent bond*) [Niveau : *]
- Burrows, *Chimie*³ [Niveau : *]
- Cours de chimie orbitalaire (L3) de M. Vérot [Niveau : **]
<http://agregationchimie.free.fr/fichiers/cours-orbitalaire-L3.pdf>
- Atkins, *Physical chemistry*, chap. 11 [Niveau : ***]
- Base de données d'OrbiMol
<https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

Plan proposé

I - Modèles de la liaison covalente	1
II - Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques homonucléaires	3
III - Énergie de la liaison	8

Introduction pédagogique

Dans ce cours, on s'attache à définir le concept de liaison covalente. Pour cela, on se focalisera sur des molécules diatomiques homonucléaires des première et deuxième périodes de la classification périodique.

Difficultés :

- Reproduire les étapes de construction du diagramme orbitalaire ;
- Différencier des orbitales de type σ et des orbitales de type π ;
- Comprendre les différences entre énergie de liaison, énergie de dissociation et enthalpie de dissociation.

Exemples de TD :

- Construction de diagrammes orbitalaires pour des molécules diatomiques homo- ou hétéronucléaires ;
- Détermination d'une énergie de liaison.

Introduction

La notion de liaison covalente est fondamentale pour comprendre la cohésion des molécules. Elle est définie d'un point de vue classique par l'attraction entre un noyau et les électrons de l'atome voisin.

Il est également possible de la définir et de la modéliser en utilisant la mécanique quantique et les orbitales atomiques qui ont déjà été introduites.

Objectifs – Connaître les approximations de la théorie des orbitales moléculaires.
Construire les diagrammes orbitalaires de molécules diatomiques homonucléaires.
Déterminer une énergie de liaison.

I - Modèles de la liaison covalente

A/ Modèle de Lewis

| **Source** – *Chimie*³ (p. 133)

1) Fondements

Définition – **Règle de l'octet** : le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la 2^{me} période est 4. Cela se voit dans la configuration électronique de valence de ces atomes : $2s^x 2p^y$, limitée à au plus 8 électrons.

Règle du duet : le nombre maximal de paires d'électrons de valence que peut posséder un élément de la 1^{re} période (hydrogène et hélium) est 1. Cela se voit dans la configuration électronique de valence de ces atomes : $2 = 1s^x$, limitée à au plus

I 2 électrons.

Les autres périodes sont soumises à de nombreuses exceptions à cette règle.

Lewis théorise en 1916 un modèle pour la formation des liaisons. Les atomes d'une molécule obéissent à la règle de l'octet en mettant en commun des électrons. Cette mise en commun des électrons est appelée **liaison** et est représentée par un trait entre les deux atomes. Les paires d'électrons qui ne sont pas impliquées dans les liaisons et qui restent localisées sur les atomes sont appelés **doublets non liants** ou **doublets libres** et représentés par un trait sur l'atome.

Le terme de **liaison covalente** ne sera introduit qu'au début des années 20 par Langmuir.

2) Limites du modèle

Le modèle de Lewis permet certes d'appréhender la géométrie d'un grand nombre de molécules et l'**indice d'une liaison** (nombre d'électrons prenant part à la liaison, permettant de conclure sur son caractère simple, double ou triple). Cependant, de nombreuses molécules stables ne peuvent être correctement décrites par le modèle de Lewis (NO, O₂, ...). De plus, il ne peut expliquer le caractère hypervalent des atomes des périodes supérieures (phosphore, soufre, ...). Enfin, le modèle de Lewis ne peut décrire la liaison de coordination entre un métal et un ligand. Il est donc nécessaire d'introduire un nouveau modèle.

B/ Théorie des orbitales moléculaires

La théorie des orbitales moléculaires propose la formation d'**orbitales moléculaires** à partir des orbitales atomiques.

Définition – Orbitale moléculaire (OM) : fonction d'onde monoélectronique décrivant un électron soumis au champ généré par les noyaux et tous les autres électrons d'une molécule possédant au moins deux atomes.

Pour déterminer l'expression des orbitales moléculaires, on utilise la **méthode LCAO** :

Définition – Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA ou LCAO) : les orbitales moléculaires sont décrites des combinaisons linéaires des orbitales atomiques.

Cela est possible car l'ensemble des orbitales atomiques est une **base de fonctions d'onde**. On en déduit qu'une molécule possède autant d'OM que d'OA participant à leur construction.

1) Approximations

Pour résoudre l'équation de Schrödinger associée au problème, il faut recourir à des approximations afin d'éliminer des termes.

- **Approximation de Born-Oppenheimer** : on découple les parties électronique et nucléaire de la fonction d'onde. On peut alors se limiter à la résolution de l'équation de Schrödinger pour la partie électronique ;
- **Approximation orbitale** : la fonction d'onde électronique d'une molécule à N électrons peut s'écrire comme le produit de N fonctions d'ondes monoélectroniques : $\Psi(1, \dots, N) = \psi(1) \times \dots \times \psi(N)$;
- **Troncature de la CLOA** : On se limite à un nombre réduit d'orbitales atomiques (orbitales de valence et parfois de cœur) pour simplifier les calculs. L'expression des OM est ainsi approchée.

2) Résolution

I Source – Cours de chimie orbitale de M. Vérot

On peut déterminer l'allure des orbitales moléculaires par deux méthodes.

Tout d'abord, par le calcul, en résolvant l'**équation séculaire** associée. Pour cela, on projette l'équation de Schrödinger sur les orbitales atomiques. Il faut alors annuler le **déterminant séculaire** : $|H - \epsilon S| = 0$.

Une méthode plus simple consiste à combiner les orbitales de même symétrie. En effet, deux orbitales de même symétrie ont un recouvrement non nul et peuvent donc interagir. Cela nécessite toutefois une résolution numérique pour avoir accès aux énergies des orbitales moléculaires formées.

Remarque – Il existe une autre théorie, la **théorie de la liaison de valence**, qui rationalise l'hybridation utilisée en chimie organique (voir *Chimie*³ (p. 138)). Pour cela, les orbitales moléculaires sont localisées, ce qui fait qu'elles ne sont plus orthogonales. Les calculs, bien qu'aboutissant au même résultat, sont donc beaucoup plus compliqués que dans la théorie des orbitales moléculaires.

II - Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques homonucléaires

A/ Orbitales moléculaires de H₂

1) Résolution analytique

I Source – Développement mathématique dans le cours de M. Vérot.

Les orbitales moléculaires (OM) de H₂ peuvent s'écrire : $\phi_i = c_{i,A}\chi_A + c_{i,B}\chi_B$, où i désigne l'une des deux OM, χ_A et χ_B les OA de chacun des deux atomes d'hydrogène, et $c_{i,A}$ et $c_{i,B}$ les coefficients associés à ces OA.

La résolution du déterminant séculaire et la normalisation des OM donne les expressions :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_A + \chi_B) ; \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_A - \chi_B) \quad (1)$$

On peut alors construire un **diagramme d'orbitales moléculaires**, c'est-à-dire un diagramme classant les OM par énergie croissante et montrant comment elles ont été construites à partir des OA (figure 1).

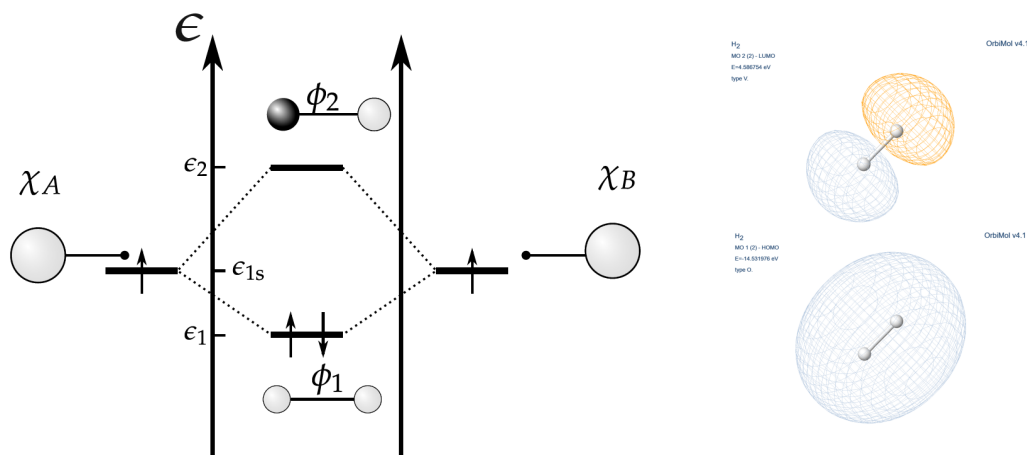


Figure 1 – Diagramme d'OM de la molécule H₂ (Source : Cours de M. Vérot (p. 23)).

2) Orbitales liante et antiliante

Définition – Orbitale liante : OM dont l'occupation électronique augmente l'indice de liaison, et donc abaisse l'énergie totale de la molécule. Généralement, son énergie est inférieure à l'énergie moyenne des orbitales de valence de la molécule.

Orbitale antiliante : OM dont l'occupation électronique diminue l'indice de liaison, et donc augmente l'énergie totale de la molécule. Généralement, son énergie est supérieure à l'énergie moyenne des orbitales de valence de la molécule.

Pour savoir si une orbitale est liante ou antiliante, il faut regarder son allure, par exemple en utilisant la base de données d'OrbiMol. Dans l'exemple de H₂, on observe de la densité électronique entre les noyaux pour l'orbitale ϕ_1 . Elle est donc liante. L'orbitale ϕ_2 présente une annulation de la densité électronique entre les deux noyaux, appelée **plan nodal**. Elle est donc antiliante.

On pourrait calculer la densité électronique entre les deux atomes en prenant le module au carré des deux fonctions d'onde (voir le calcul dans *L'indispensable en liaison chimique* (p. 43)). On voit alors que la vision de Lewis de la liaison est assez proche de la réalité : la densité électronique entre les deux atomes dans l'orbitale liante est non nulle (figure 2a), ce qui traduit le fait qu'ils ont mis en commun leurs électrons.

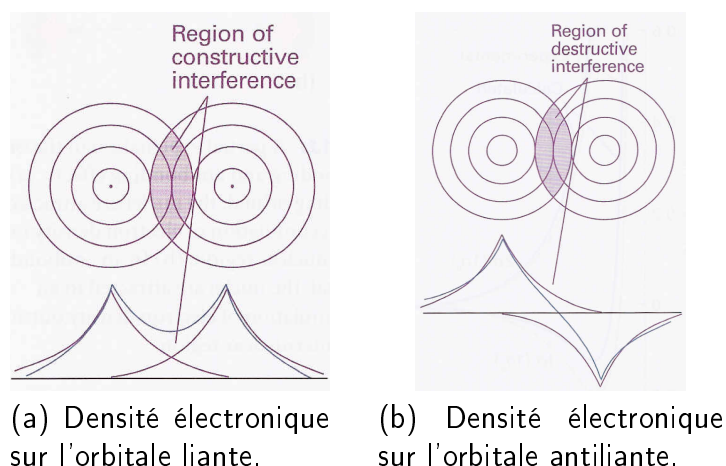


Figure 2 – Densité électronique entre les atomes d'hydrogène dans les OM de H_2 (Source : Atkins (pp. 371 et 372)).

3) Indice de liaison

Règles de remplissage Tout comme les orbitales atomiques, le remplissage électronique des orbitales moléculaires obéit aux règles de construction que l'on connaît déjà : la règle de Klechkowski et le principe d'exclusion de Pauli.

Définition – Indice de liaison i : moitié de la différence entre le nombre d'électrons dans des orbitales liantes et le nombre d'électrons dans des orbitales antiliantes.

$$i = \frac{n_l - n_{al}}{2} \quad (2)$$

H_2 possède deux électrons dans l'orbitale liante (ϕ_1) et aucun dans l'orbitale antiliante. Son indice de liaison est égal à 1, ce qui est cohérent avec le modèle de Lewis.

Si l'on considère la molécule He_2 , qui possède quatre électrons, on remplit à la fois l'orbitale liante et l'orbitale antiliante. L'indice de liaison est alors nul, ce qui signifie que cette molécule ne peut exister.

On peut également vérifier l'existence ou non d'une molécule en calculant son énergie totale. On fait la somme des énergies de chaque électron. Si elle diminue par rapport aux atomes libres, comme c'est le cas de H_2 , la formation de la molécule est stabilisante. Si elle augmente (l'orbitale ϕ_2 est plus déstabilisée que n'est stabilisée l'orbitale ϕ_1), la molécule ne se forme pas, comme dans l'exemple de He_2 .

B/ Orbitales moléculaires de O_2

Pour construire le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 , il faut prendre en compte plus d'orbitales atomiques. On a donc recours à des approximations pour simplifier le raisonnement. Premièrement, on s'intéresse aux électrons engagés dans les liaisons. On se restreint donc aux orbitales atomiques de valence des oxygènes : $2s$ et $2p$. Puis, on suppose que deux orbitales interagissent si elles sont **suffisamment proches en énergie**.

De plus, plutôt que résoudre l'équation de Schrödinger pour ce système, on préférera une étude des symétries : deux orbitales interagissent si et seulement si elles ont les mêmes symétries.

1) Tableau des symétries

Un outil pour déterminer les recouvrements entre orbitales est le tableau des symétries. Pour cela, on repère les plans et axes de symétries de la molécule. Dans le cas de O_2 , les éléments de symétries à considérer sont les plans (Oxz) et (Oyz) (figure 3).

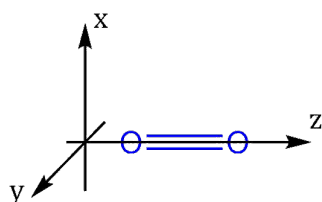


Figure 3 – Représentation de la molécule O_2 sur le repère (O, x, y, z) . Par convention, on prend l'axe (Oz) comme axe de la liaison.

On dresse alors le tableau de symétries (S : symétrique, A : antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie) :

	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
(Oxz)	S	S	A	S
(Oyz)	S	A	S	S

On peut donc combiner les orbitales $2p_y$ et $2p_x$ deux à deux. On pourrait *a priori* combiner les orbitales $2s$ et $2p_z$ car elles ont les mêmes symétries. Toutefois, dans le cas de O_2 , elles sont trop éloignées en énergie pour pouvoir interagir ensemble. On dit que le diagramme d'OM de O_2 est **non corrélé**. C'est également le cas de celui de F_2 . On obtient donc le diagramme d'OM suivant :

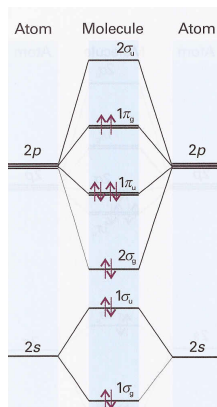


Figure 4 – Diagramme d'OM de O_2 (Source : Atkins (p. 375)).

Remarque – Les diagrammes orbitaux des molécules diatomiques autres que O_2 ou F_2 sont **corrélés** : il faut prendre en compte l'interaction entre les $2s$ et les $2p_z$ (voir Atkins (p. 376)).

Les orbitales $1\pi_u$ et $1\pi_g$ sont les orbitales moléculaires résultant des interactions entre les orbitales $2p_x$ et des interactions entre les orbitales $2p_y$. Elles sont dégénérées car le recouvrement entre ces orbitales est sensiblement le même, modulo une rotation autour de l'axe (Oz).

2) Allures des orbitales

Dans l'exemple de O_2 contrairement à celui de H_2 , on observe deux types de recouvrement des orbitales moléculaires.

Les orbitales $1\sigma_g$, $1\sigma_u$, $2\sigma_g$ et $2\sigma_u$ présentent un recouvrement selon l'axe de la liaison. On parle de **recouvrement axial** et d'orbitales de type σ (figure 5).

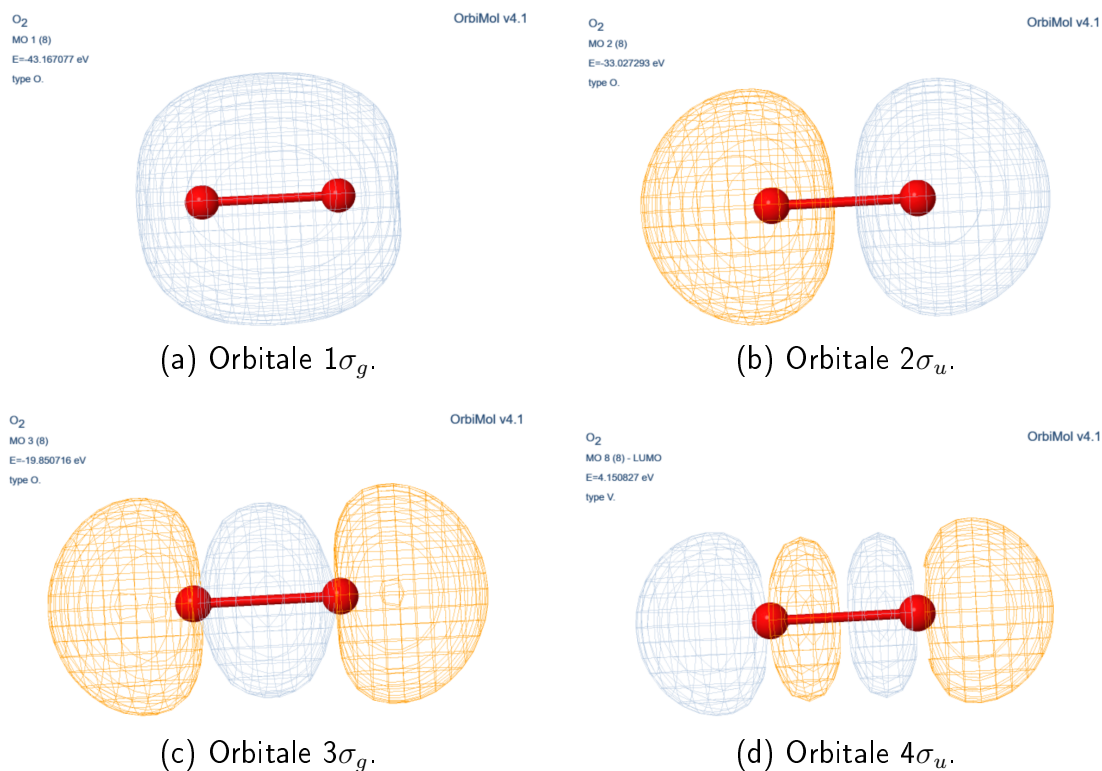


Figure 5 – Orbitales de type σ de la molécule O_2 (Source : OrbiMol).

Les orbitales $1\pi_g$ et $1\pi_u$ présentent un recouvrement parallèlement à l'axe de la liaison. On parle de **recouvrement latéral** et d'orbitales de type π (figure 6).

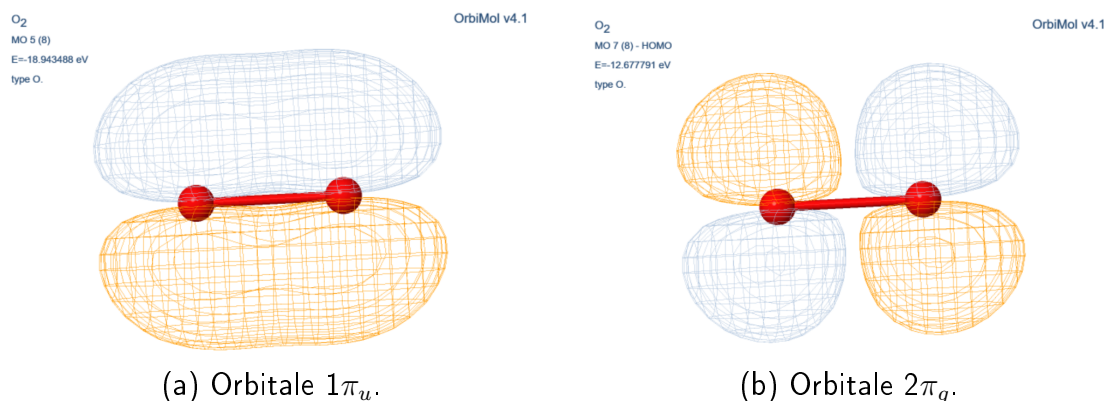
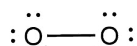


Figure 6 – Orbitales de type π de la molécule O₂ (Source : OrbiMol).

3) Confrontation avec le modèle de Lewis

D'après le diagramme d'OM, O₂ possède deux électrons dans une orbitale de type σ qui vont former une liaison σ , 4 électrons dans des orbitales de type π et 2 électrons non appariés dans des orbitales de type π^* . Il s'agit donc d'un biradical. Sa formule de Lewis devrait donc être : C'est en contradiction avec le modèle de Lewis, mais cela permet



d'expliquer pourquoi le dioxygène a des propriétés magnétiques : il est **paramagnétique** (il possède des électrons non appariés).

III - Energie de la liaison

A/ Vocabulaire

Définition – Energie de liaison : énergie nécessaire pour rompre une liaison entre deux atomes.

On assimile généralement l'énergie de liaison à l'**énergie de dissociation** D : énergie nécessaire à dissocier une molécule en deux parties. Il s'agit d'une énergie interne que l'on peut voir sur le graphe d'énergie potentielle de la liaison (figure 7). Cette énergie de dissociation a pour ordre de grandeur 400 kJ/mol pour une liaison simple, et peut aller jusqu'à 1 000 kJ/mol pour une liaison triple (données dans le Atkins (p. 377)).

On peut enfin définir l'**enthalpie de dissociation** $\Delta_{dis}H^\circ$ d'une liaison comme la variation d'enthalpie standard de la réaction de rupture homolytique de la liaison, par exemple $\text{H}_{2(g)} = 2 \text{H}_{(g)}$. Cette enthalpie est liée à l'énergie de dissociation par la formule : $\Delta_{dis}H^\circ = D_e + \frac{3}{2}RT$ pour une molécule diatomique. Pourtant, elles sont souvent considérées comme égales car le terme $\frac{3}{2}RT$ est négligeable.

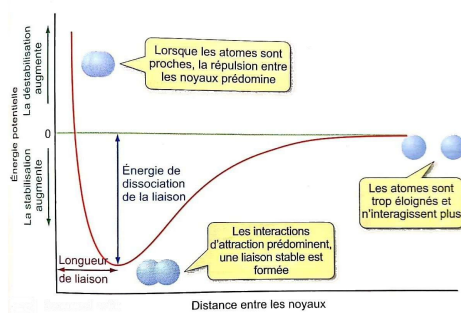


Figure 7 – Evolution de l'énergie potentielle de la liaison en fonction de la distance entre les noyaux (Source : *Chimie*³ (p. 131)).

Remarque – On peut également définir une **enthalpie de dissociation moyenne** pour les molécules possédant plusieurs fois la même liaison (voir Fosset, *Chimie tout-en-un PC* (p. 115)).

B/ Longueur de liaison et rayon covalent

Définition – **Longueur de liaison** : distance moyenne entre les noyaux des deux atomes liés.

Dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire, on peut définir le **rayon atomique**.

Définition – **Rayon atomique** : moitié de la distance qui sépare les noyaux de deux atomes voisins d'un corps pur.

Si cet élément est un métal, on parle de **rayon métallique**, s'il s'agit d'un gaz parfait, on considère le **rayon de van der Waals**. Sinon, on le nomme **rayon covalent**.

La longueur d'une liaison donne une idée de sa force, et donc de son énergie. En effet, plus la liaison est forte, plus les atomes sont attirés l'un vers l'autre. La longueur de la liaison est donc plus courte. C'est pourquoi les triples liaisons $C\equiv C$ ($d_l = 120$ pm) sont plus courtes que les doubles $C=C$ ($d_l = 134$ pm), elles-mêmes plus courtes que les simples $C-C$ ($d_l = 154$ pm).

Conclusion

Définition – **Liaison covalente** : densité électronique entre deux noyaux atomiques qui engendre une force attractive entre eux et qui est caractérisée par une distance internucléaire : la **longueur de liaison**.

Elle peut être modélisée par la théorie des orbitales moléculaires, basée sur trois approximations : l'approximation de Born-Oppenheimer, l'approximation orbitaire et la CLOA. Cette théorie est bien plus puissante que le modèle de Lewis car elle permet d'appréhender les liaisons dans les complexes de coordination, dans les solides, ...

L'outil de choix pour construire les orbitales moléculaires est le diagramme d'orbitales, reposant sur l'analyse des symétries des orbitales atomiques des atomes interagissant. On a vu comment construire les orbitales de molécules diatomiques. On pourra construire des molécules plus complexes en utilisant d'autres outils tels que la méthode des fragments ou la théorie des groupes.

Enfin, il est possible d'avoir accès à la force d'une liaison en mesurant sa longueur ou son énergie, par des techniques de diffraction.