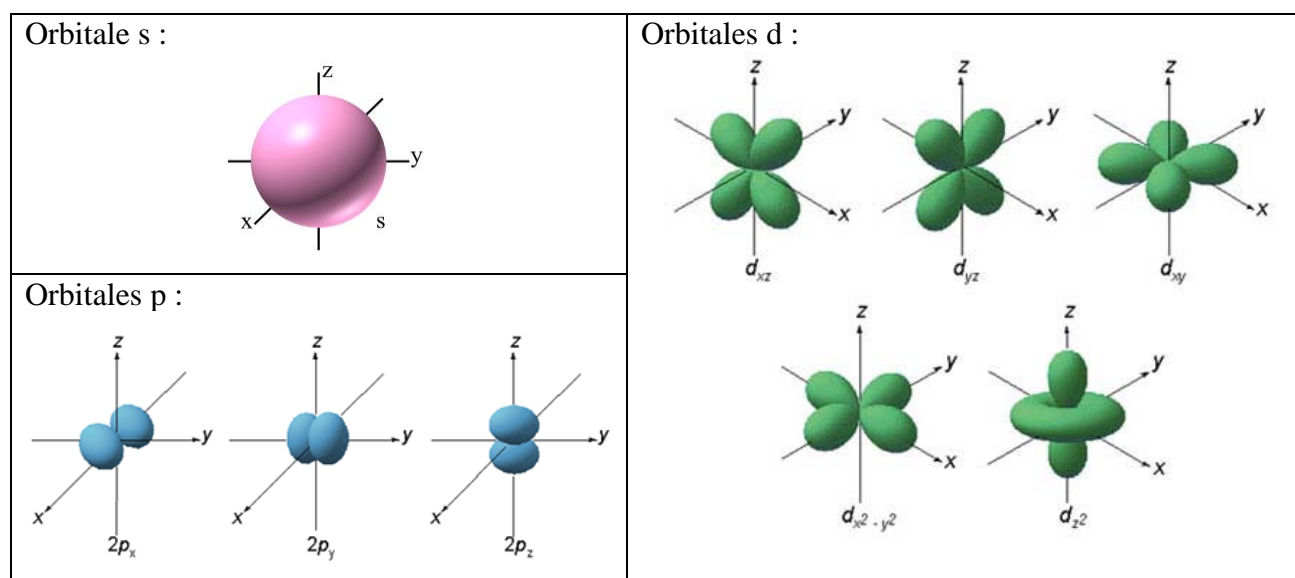


La liaison chimique en théorie quantique

Le but de ce chapitre est d'apprendre à construire un diagramme d'OM et de comprendre comment se forment les liaisons entre atomes. Il est relativement simple et court.

Rappels :

Pour bien comprendre ce chapitre, vous devez connaître la forme des orbitales atomiques (OA) s, p et d.



Méthode utilisée :

Pour construire les OM, on utilise la combinaison linéaire des OA (CLOA ou LCAO).

Cette méthode repose sur des approximations (Born-Oppenheimer, électrons de cœur négligés) et comporte certaines règles :

- seules deux OA d'énergie proche et de même symétrie vont interagir
- l'association de n OA donne naissance à n OM

On note S l'intégrale de recouvrement entre deux OA : plus S est importante, plus la liaison est forte ($S = \iiint 1s_A \cdot 1s_B$ pour le recouvrement entre l'OA s d'un atome A et celle d'un atome B)

Règles de combinaison :

La symétrie joue un rôle très important dans la formation de la liaison. C'est elle qui détermine si le recouvrement est possible ou non, et c'est encore elle qui donne le nom des OM ainsi formées.

Recouvrement axial (symétrie de révolution autour de l'axe z) (donne une σ et une σ^*)	1 OA s avec une autre OA s
	1 OA pz avec une autre OA pz
	1 OA s avec une OA pz (si leurs énergies sont proches)
Recouvrement latéral (existence de plan de symétrie) (donne une π et une π^*)	1 OA px avec une OA px
	1 OA py avec une OA py
Recouvrement nul	px/py, s/px, s/py, pz/px, pz/py

Il faut savoir représenter et construire ces OM.

Une OM liante a toujours une énergie plus faible que l'OM antiliante associée. Chaque OM ne peut contenir que deux électrons.

Constructions de diagrammes :

Sur un axe vertical, gradué en énergie (souvent en eV) :

- à gauche, représenter les OA d'un des atomes participant à la liaison (avec les électrons)
- à droite, représenter de même les OA de l'autre atome, en respectant une échelle pour les énergies
- au centre, faire apparaître les OM formées en faisant interagir les OA de chaque atome ensemble (celle dont la symétrie le permet et dont les énergies sont proches)
- compléter en remplissant avec les électrons

Avec ce type de diagramme, on peut calculer l'indice de liaison :

$N_i = 1/2(n - n^*)$ avec n : nombre d'électrons sur les OM liantes et n^* le nombre d'électrons sur les OM antiliantes.

Cet indice donne une indication sur la force de liaison

On peut aussi savoir si la molécule est **paramagnétique** (il y a des électrons célibataires) ou **diamagnétique** (pas d'électrons célibataires).

Rmq : Si la différence d'énergie entre les OA 2s et 2pz est trop grande, on a un diagramme **non corrélé** (OM σ_{2s} en dessous des OM π_{px} et π_{py} , O_2 par exemple). Sinon, on a un diagramme **corrélé** et l'ordre de ces OM est inversé (N_2 par exemple).

Conclusion :

Ce chapitre permet de comprendre beaucoup de choses sur la structure de la matière et sur certaines propriétés macroscopiques (magnétisme, couleur, stabilité...). Il faut s'entraîner à construire des diagrammes : ce sont toujours les mêmes (N_2 , O_2 , LiH, HX et dans le pire des cas CO ou NO).