

LA LIAISON CHIMIQUE DANS LE MODELE QUANTIQUE

Comme pour les atomes isolés on peut écrire pour les molécules une équation de Schrödinger moléculaire. La résolution de cette équation conduira à des fonctions d'onde moléculaires (ou orbitales moléculaires) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons. Cette résolution n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire H_2^+ . Pour les molécules plus complexes, on a recours à des approximations.

Formation des liaisons :

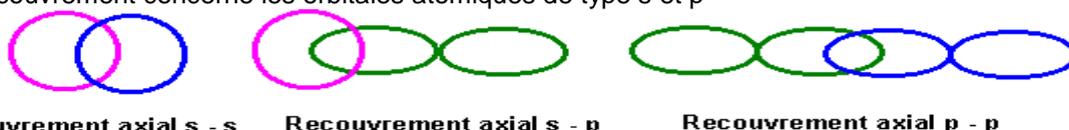
Aspect physique :

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. Nous ne détaillerons ici que les liaisons faisant intervenir des orbitales atomiques de type s ou p.

Recouvrement axial conduisant à des liaisons de type σ

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



Recouvrement latéral conduisant à des liaisons de type π

Ce type de recouvrement ne concerne que les orbitales 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

La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est assez complexe, mais il est possible d'utiliser une méthode de résolution approchée appelée méthode L.C.A.O en anglais et C.L.O.A en français. Cette méthode consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une **Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques**. Nous allons utiliser cette méthode pour décrire la molécule de dihydrogène H_2 .

Les orbitales atomiques à considérer sont les deux orbitales $1s_A$ et $1s_B$ des atomes d'hydrogène A et B. Appelons ces deux fonctions Ψ_A et Ψ_B . (Ces deux fonctions correspondent à deux expressions mathématiques bien définies dont nous ne nous préoccuperons pas ici.)

Dans la méthode C.L.O.A on considère que l'orbitale moléculaire Ψ_{AB} est une combinaison linéaire de ces deux orbitales atomiques Ψ_A et Ψ_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).

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

Cette expression contient un terme ou n'apparaît que l'atome A ($a^2 \Psi_A^2$), un terme ou n'apparaît que l'atome B ($b^2 \Psi_B^2$) et un terme mixte ou apparaissent les deux atomes A et B ($2ab \Psi_A \Psi_B$).

Le terme $a^2 \Psi_A^2$ correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau A.

Le terme $b^2 \Psi_B^2$ correspond à la probabilité de trouver l'électron très près du noyau B.

Le terme $2ab \Psi_A \Psi_B$ correspond à la probabilité de trouver l'électron ni très près du noyau A, ni très près du noyau B, c'est à dire entre les deux atomes A et B ce qui correspond à la formation de la liaison chimique entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis.

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 et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc $a^2 = b^2$ soit $b = \pm a$. On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

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

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

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

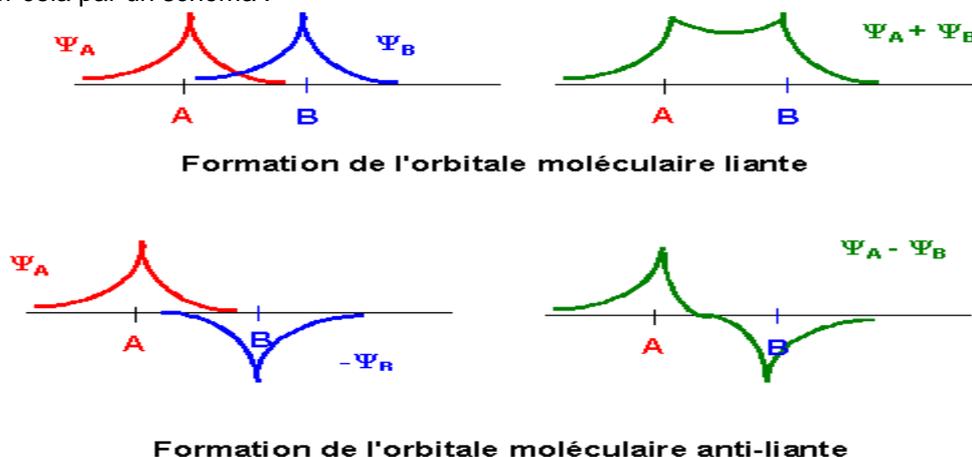
On obtient donc deux orbitales moléculaires à partir des deux orbitales atomiques.

Ces deux orbitales moléculaires sont différentes :

- 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.

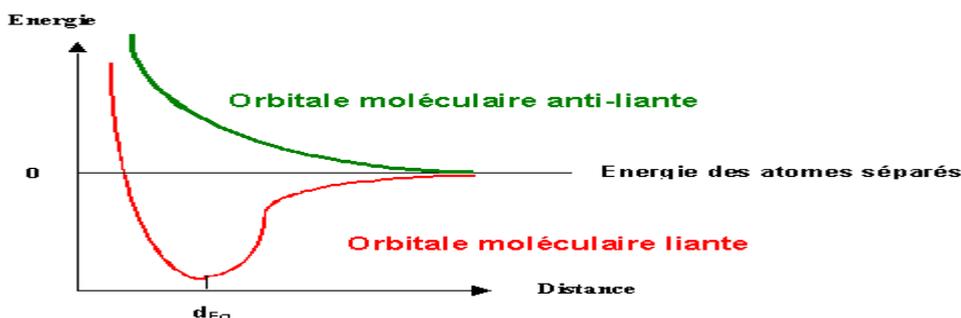
- inversement la fonction $(\Psi_A - \Psi_B)$ est appelée anti-liante car elle correspond à une diminution de la probabilité de présence de l'électron entre les atomes A et B ce qui correspond à la destruction de la liaison.

On peut se figurer cela par un schéma :

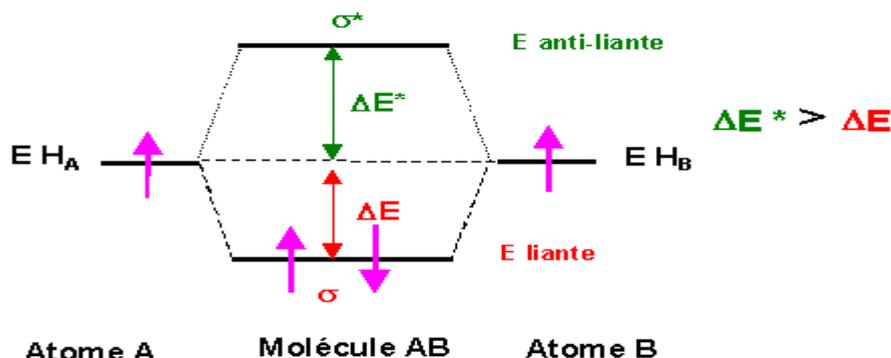


Aspect énergétique :

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 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'admettrons 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.

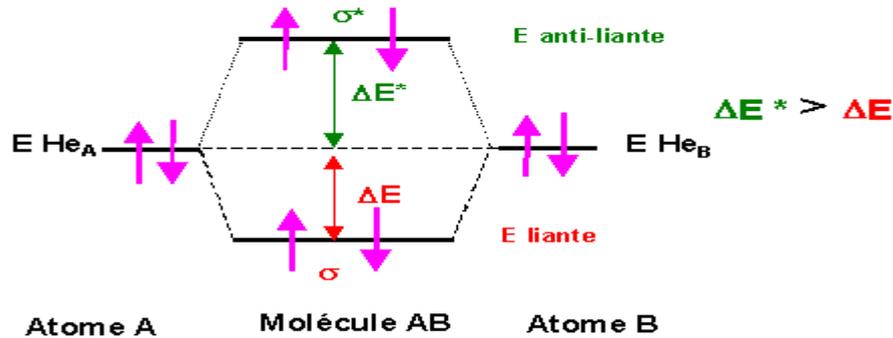
On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* : $n_l = 1/2 (n - n^*)$

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

Généralisation aux molécules diatomique homonucléaires

Nous admettrons que les résultats obtenus pour H₂ sont généralisables aux autres molécules diatomiques homonucléaires He₂, Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ et Ne₂ par exemple.

He₂ : 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 : $n_l = 1/2 (2 - 2) = 0$

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 He₂ est moins stable que les deux atomes d'Hélium séparé, la formation d'une molécule correspondrait à une déstabilisation et la molécule ne peut donc exister.

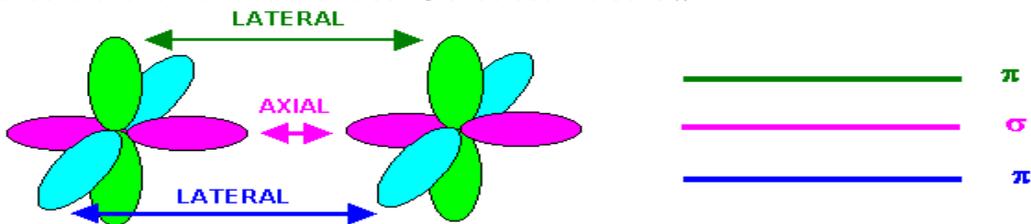
Li₂ : La configuration de Li est 1s² 2s¹, nous devrions donc considérer deux types d'orbitales atomiques différentes 1s et 2s. En fait les orbitales atomiques de cœur 1s ne participent pas aux propriétés chimiques et donc aux liaisons. Nous ne ferons intervenir que les orbitales atomiques de la couche de valence pour construire les liaisons comme nous l'avions 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 deux, le recouvrement sera donc axial et donnera naissance à deux orbitales atomiques de type s comme dans le cas de H₂. Le schéma est totalement identique à celui obtenu pour H₂ il suffit de remplacer 1s par 2s. L'indice de liaison est donc 1.

Be₂ : La configuration de Be est 1s², 2s². Seules les orbitales atomiques 2s participerons aux liaisons, nous retrouvons un cas totalement similaire à He₂. La molécule Be₂ ne pourra donc exister.

Cas de B₂, C₂, N₂, O₂, F₂ et Ne₂ :

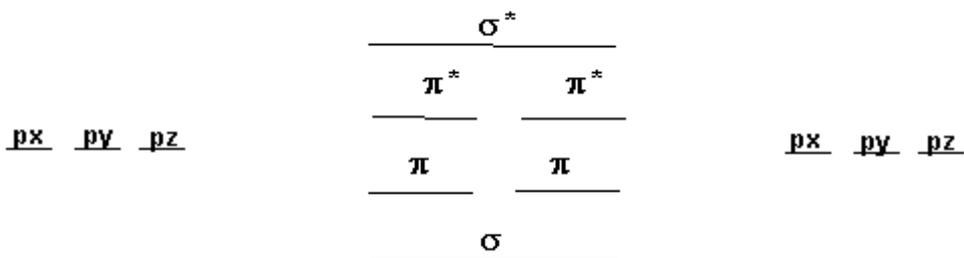
A partir de B₂, les orbitales atomiques de type p vont faire leur apparition. La configuration de B est 1s², 2s², 2p¹. Nous allons devoir faire intervenir deux types d'orbitales atomiques : 2s et 2p. Il en sera de même pour les autres molécules de cette série. La situation est donc un peu plus complexe 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 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 .



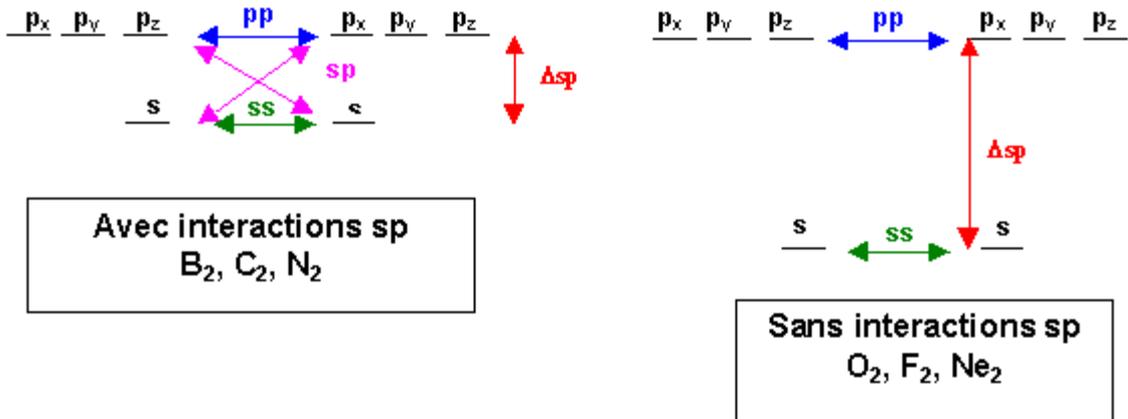
La liaison σ étant plus "solide" en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π son énergie sera plus basse. Les deux liaisons π étant identiques elles posséderont la même énergie. Enfin à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante.

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'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 .



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.

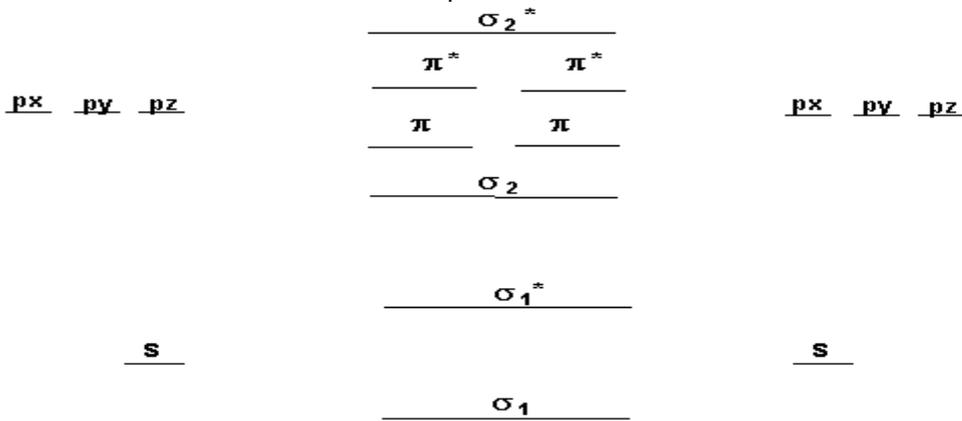


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires sans interactions sp
 O_2, F_2 et Ne_2

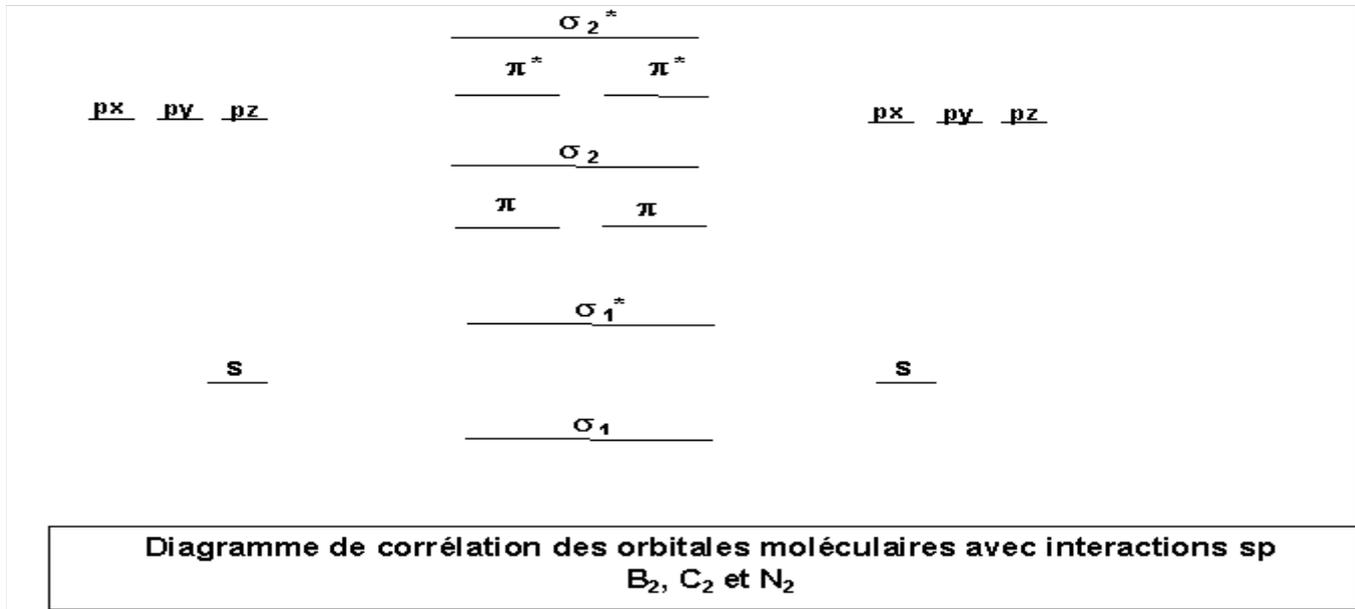
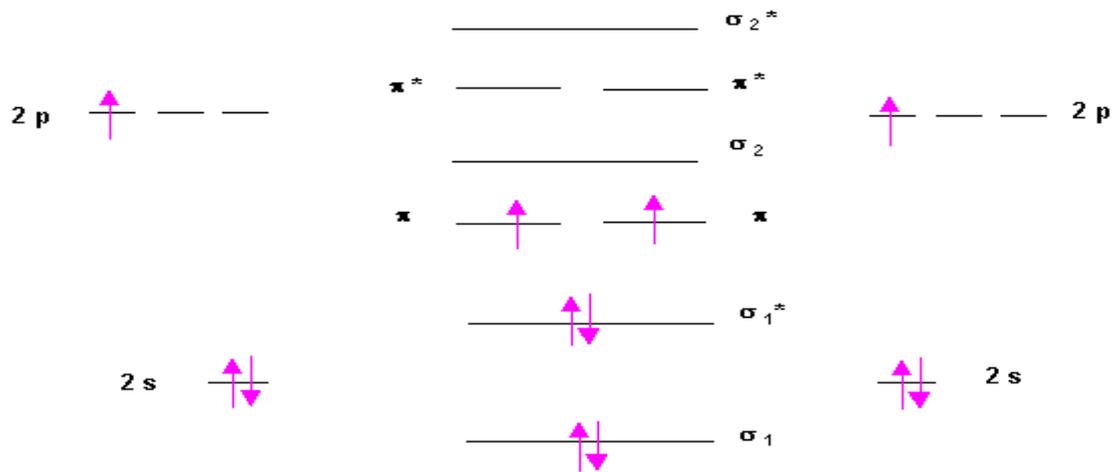
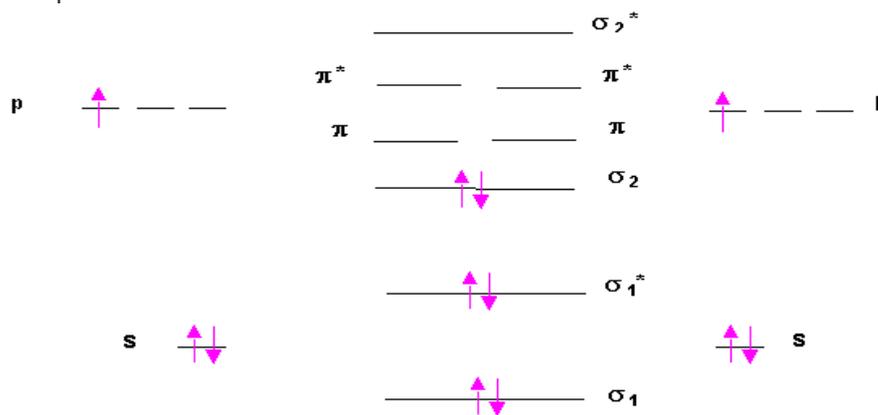


Diagramme de corrélation des orbitales moléculaires avec interactions sp
 B_2, C_2 et N_2

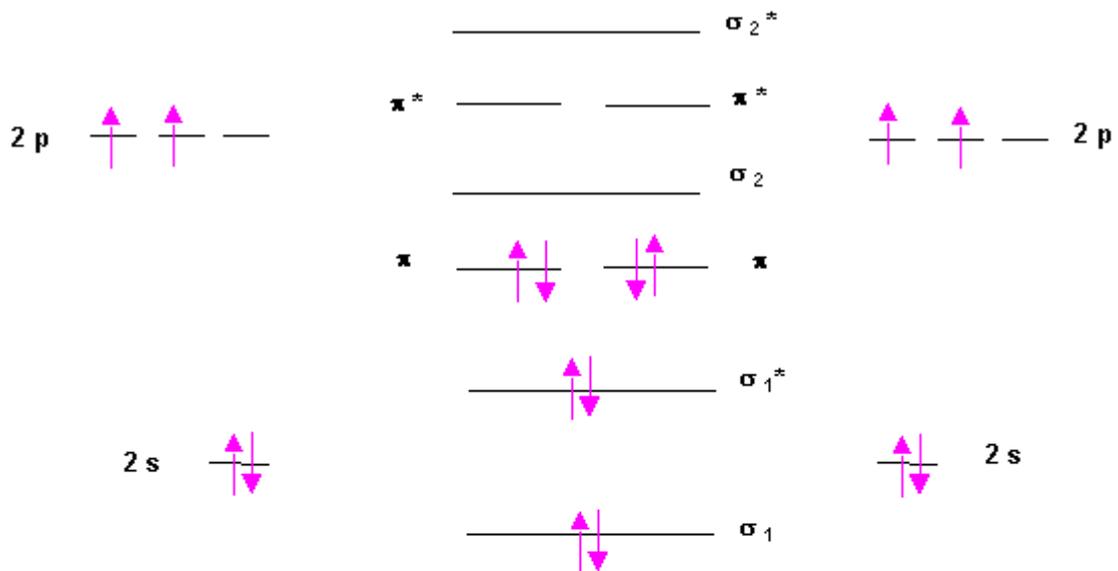


Application à la molécule B₂
(avec interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (4 - 2) = 1$
 La molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique.
 Cela est confirmé expérimentalement. Si les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

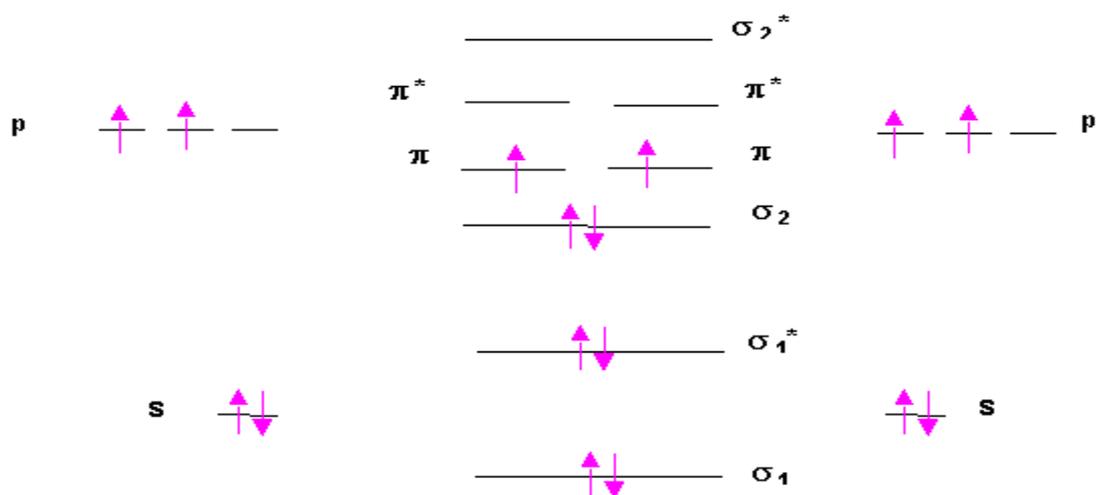


Molécule B₂
(supposée sans interactions sp)
Diamagnétique

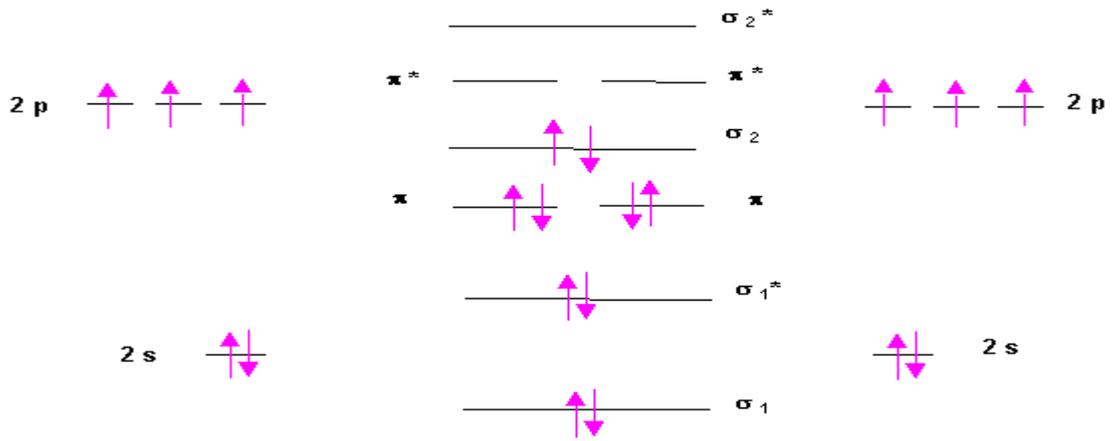


Application à la molécule C₂
(avec interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (6 - 2) = 2$
 La molécule ne possède pas d'électrons célibataires et est diamagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.
 Si les interactions sp n'étaient pas présentes, la molécule aurait été paramagnétique (2 électrons célibataires).

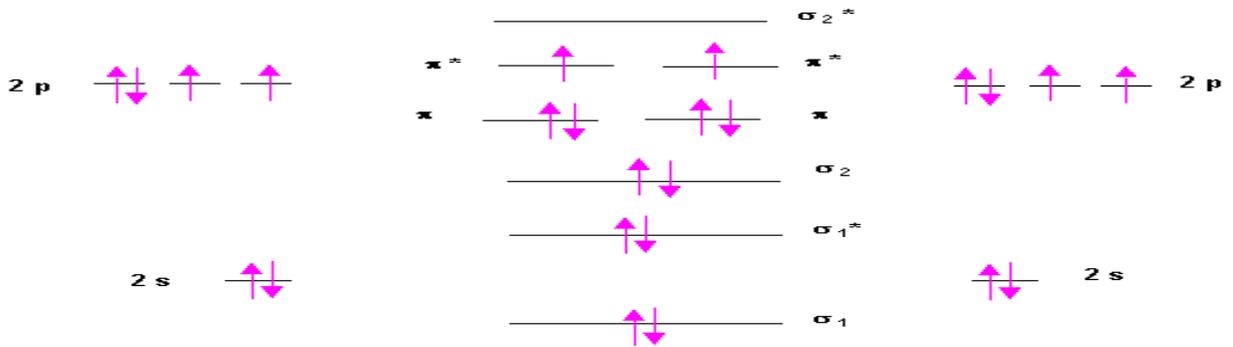


Molécule C₂
(supposée sans interactions sp)
Paramagnétique



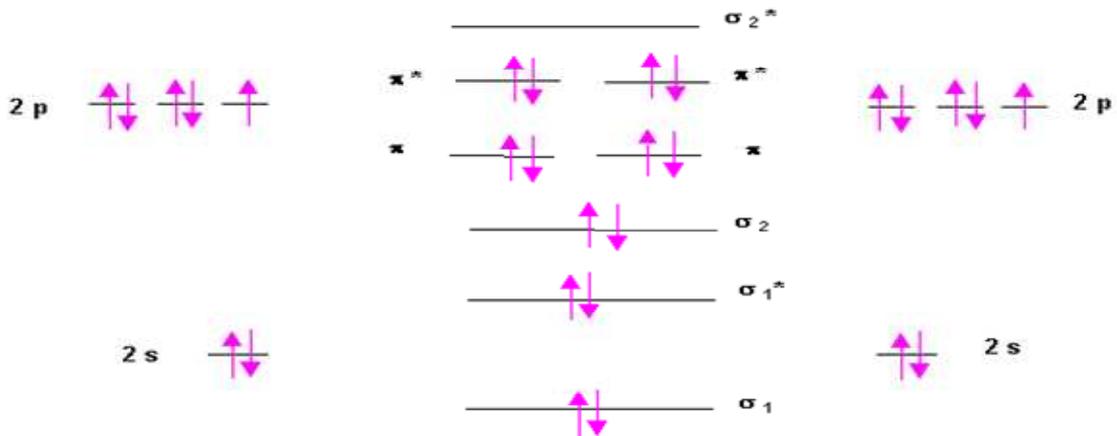
Application à la molécule N_2
(avec interactions sp)

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



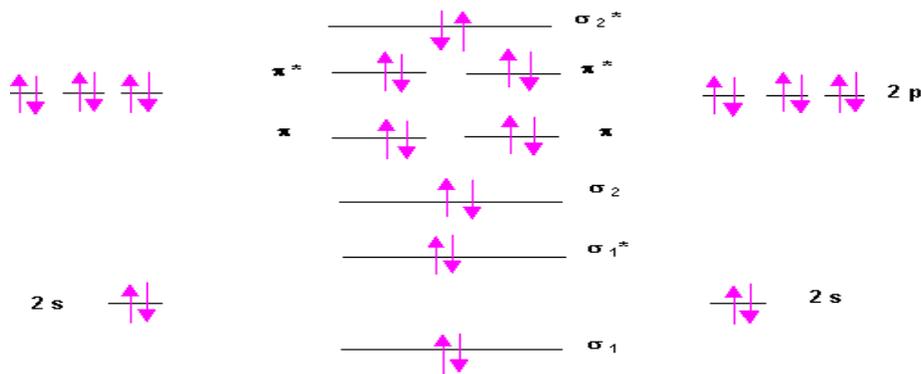
Application à la molécule O_2
(sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (8 - 4) = 2$
La molécule possède 2 électrons célibataires et est paramagnétique. Cela est confirmé expérimentalement.



Application à la molécule F_2
(sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (6 - 4) = 1$



Application à la molécule Ne₂
(sans interactions sp)

Indice de liaison : $n_l = 1/2 (6 - 6) = 0$
La molécule Ne₂ n'existera donc pas.
Cela est conforme à l'expérience Ne gaz rare inerte ne donne pas de molécule et n'existe qu'à l'état atomique.

Comparaison avec les schémas de Lewis :

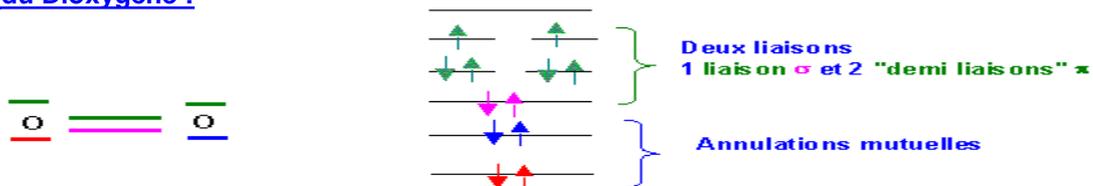
Un certain parallélisme peut être fait entre les schémas de corrélations des orbitales moléculaires et les schémas de Lewis. On retrouve en particulier le nombre de liaisons du schémas de Lewis par le calcul de l'indice de liaison. Les schémas de Lewis comportent des doublets libres n'intervenant pas dans la formation des liaisons, on peut retrouver ces doublets libres en considérant qu'ils correspondent aux doublets liants et anti-liants qui en quelque sorte s'annulent mutuellement dans les schémas de corrélation des orbitales moléculaires.

Exemple du diazote :



Ce parallélisme n'est pas toujours très net comme dans le cas du dioxygène.

Exemple du Dioxygène :



Dans le schéma de Lewis les doublets libres paraissent identiques. Ils sont bien en réalité différents, de plus le schéma de Lewis ne fait pas apparaître le paramagnétisme réel de la molécule de dioxygène.

Les résultats obtenus par la méthode C.L.O.A sont donc meilleurs que ceux obtenus avec le schéma simple de Lewis.

Ionisation des molécules :

Comme 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.

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 :

- 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.

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.

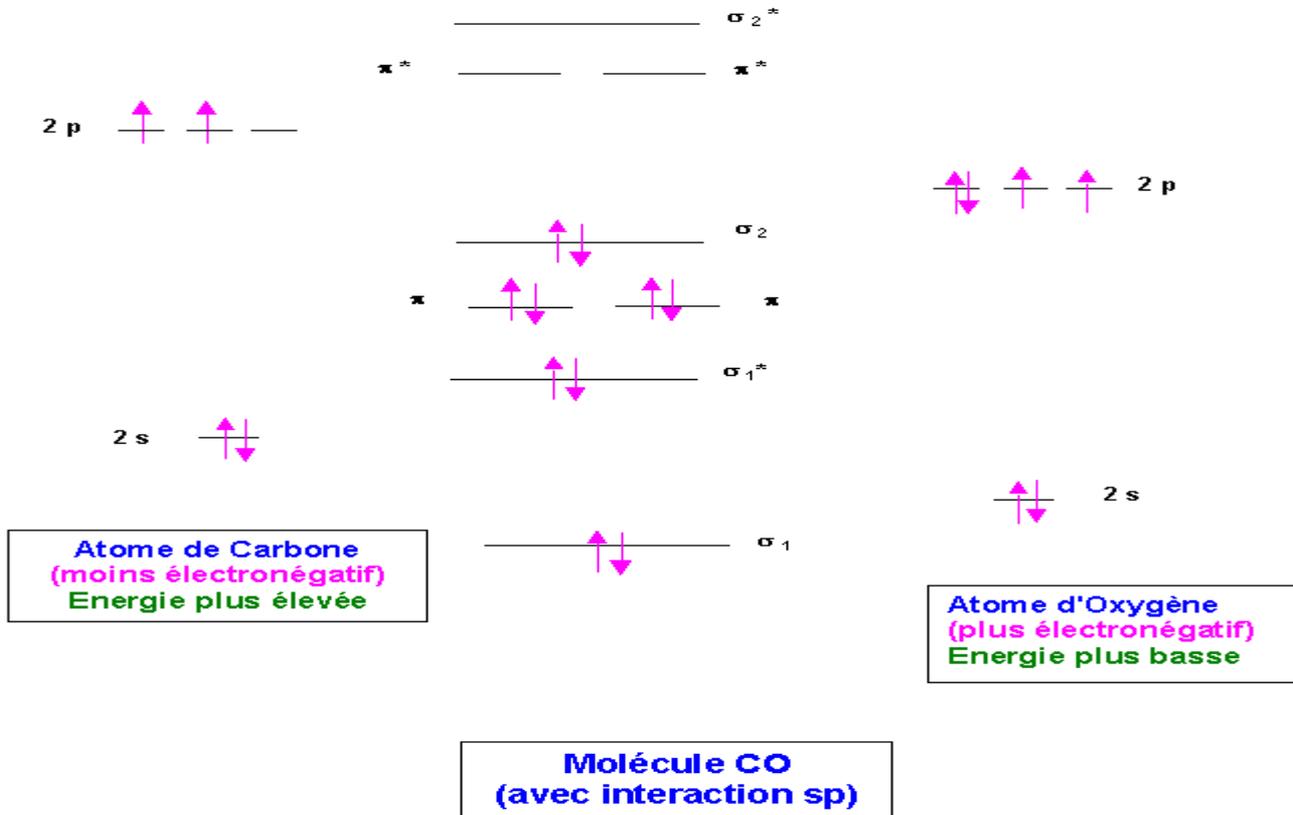
Une complication supplémentaire va apparaître car les orbitales atomiques utilisées ne sont plus identiques et présentent des énergies différentes.

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 :

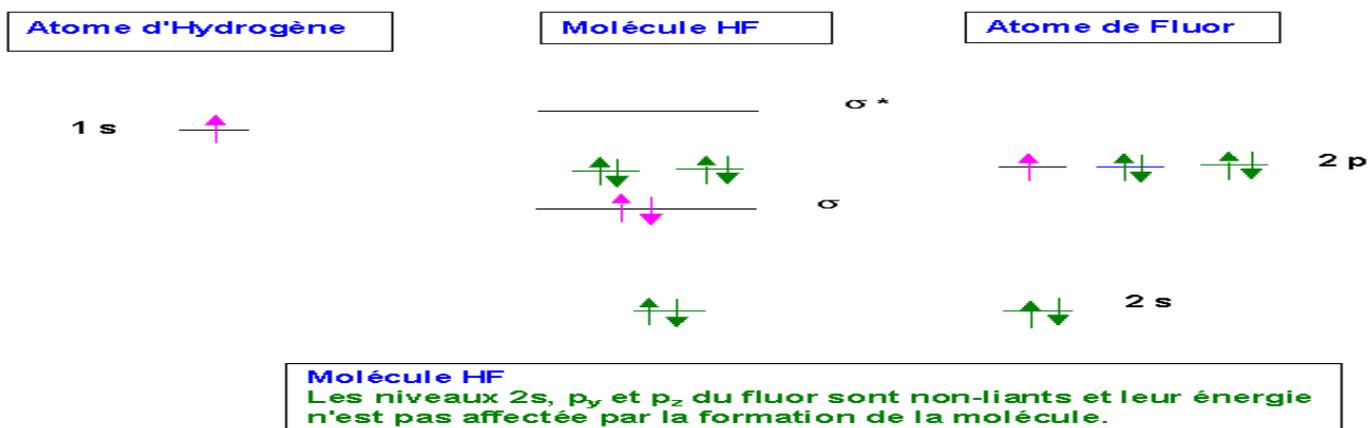
Nous supposons que les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leurs niveaux respectifs s et p puissent interagir entre eux. Nous supposons de plus que des interactions sp sont possibles. On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivants :



Indice de liaison : $nl = 1/2 (8 - 2) = 3$
La molécule est isoélectronique de N_2 (avec 10 électrons).

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 :



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.

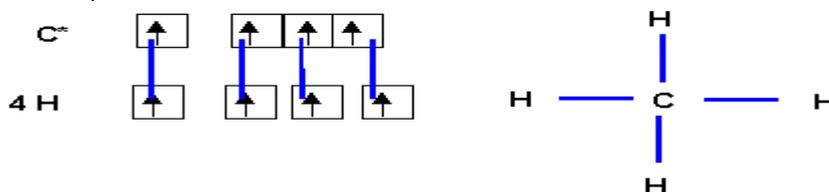
Nous n'allons pas entrer dans le détail de cette technique mathématique mais nous allons illustrer simplement son intérêt.

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.

Nous allons illustrer cela par l'étude des composés simples du carbone et de l'hydrogène.

Le Méthane CH_4 :

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



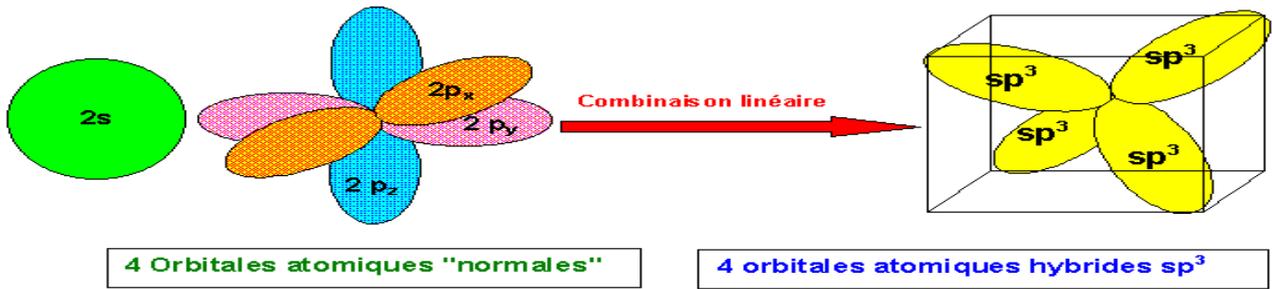
Les orbitales atomiques intervenant dans sa formation sont les orbitales 2s et 2p de l'atome de Carbone qui vont se recouvrir avec les orbitales 1s de l'Hydrogène.

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 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.

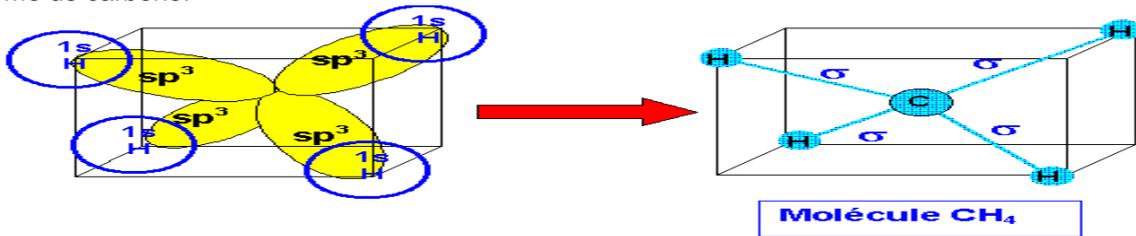
$$\Psi_{sp^3} = a \Psi_{2s} + b \Psi_{2p_x} + c \Psi_{2p_y} + d \Psi_{2p_z}$$

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.

$$1s + 3p = 4sp^3$$

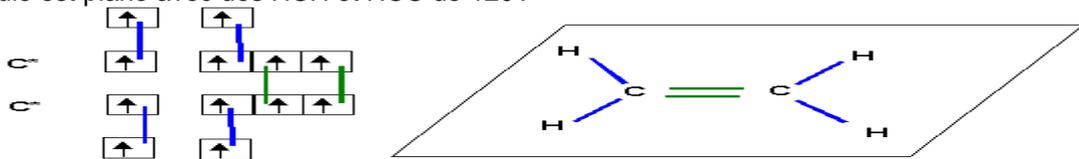


Une fois les orbitales atomiques obtenues on construira les orbitales moléculaires par recouvrement avec les 4 orbitales atomiques 1s des 4 atomes d'Hydrogène. Le recouvrement ne peut être ici qu'axial et on obtiendra donc 4 liaisons de type σ . Ces quatre liaisons pointeront évidemment dans les directions d'un tétraèdre centré sur l'atome de carbone.



L'éthylène : C_2H_4

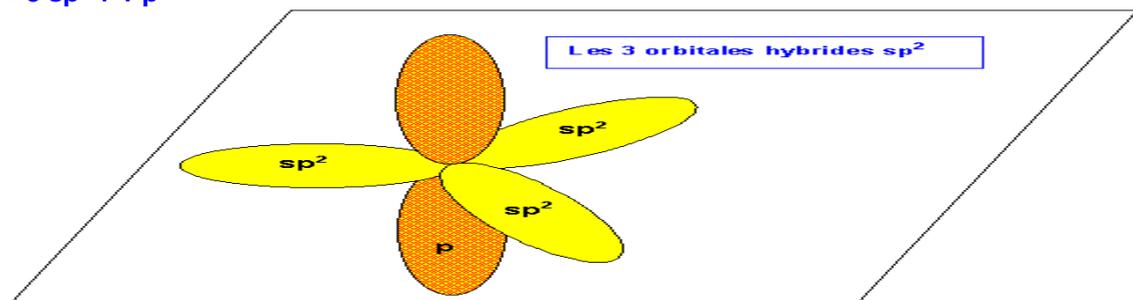
Cette molécule est plane avec des HCH et HCC de 120° .



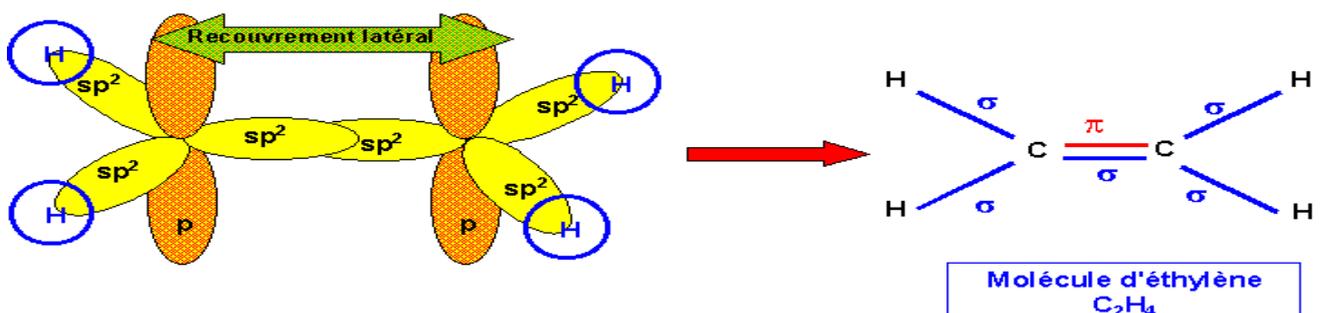
La méthode V.S.E.P.R permet de prévoir la valeur des angles de 120° par la géométrie de type AX3 auto ur des deux atomes de carbone, mais elle n'explique pas pourquoi la molécule est plane. En effet rien n'oblige a priori les deux triangles à être coplanaires.

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. Bien entendu la forme géométrique de ces orbitales hybrides sp^2 sera celle du triangle équilatéral.

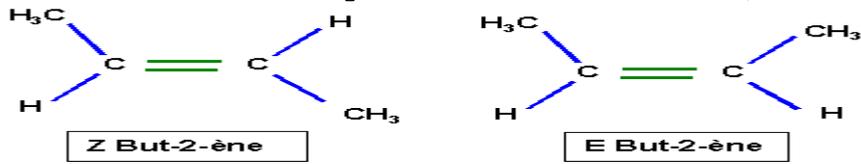
$$1s + 4p = 3sp^2 + 1p$$



Une fois les orbitales hybrides sp^2 obtenues on obtient la molécule par recouvrement. A cause de l'orbitale p inutilisée il va y avoir création d'une liaison π en plus des liaisons σ .

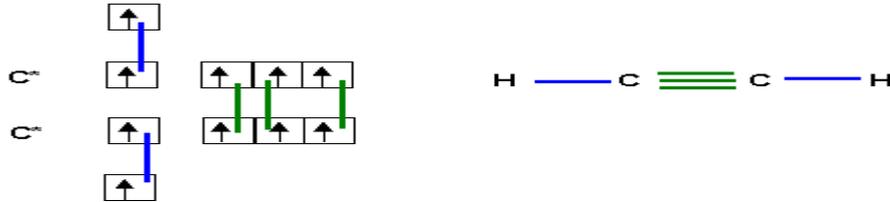


C'est la présence de cette liaison π qui explique la planéité de la molécule. En effet, pour que le recouvrement latéral puisse avoir lieu, il faut impérativement que les deux orbitales p soient parallèles entre elles. La libre rotation autour de l'axe de la liaison σ n'est plus possible sans rupture de cette liaison π . Cette absence de libre rotation autour de la double liaison est à l'origine de l'existence de l'isomérie E,Z des alcènes.



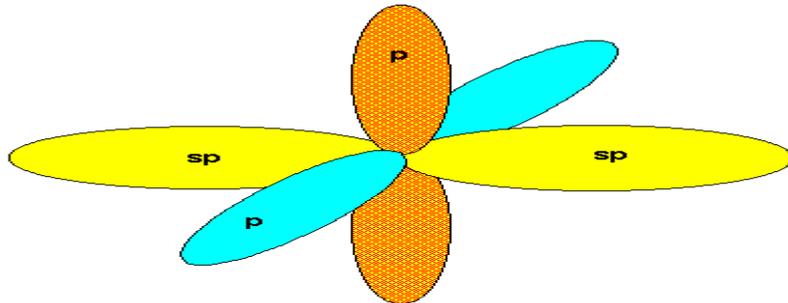
L'acétylène (éthyne) : C_2H_2

Cette molécule est linéaire.



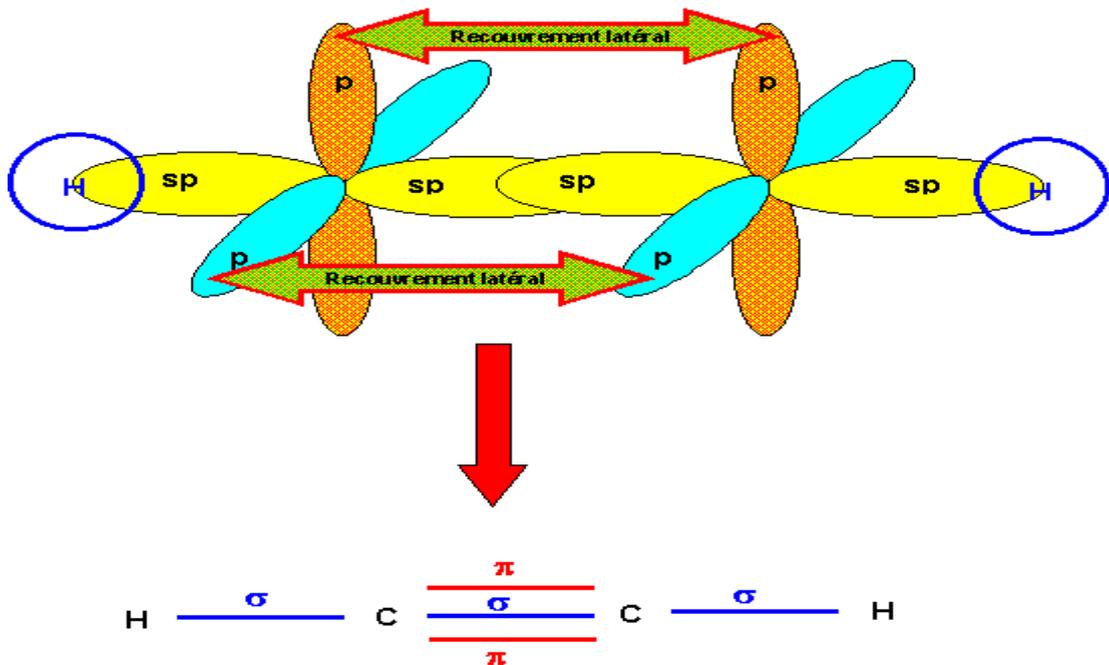
Pour décrire cette molécule nous allons utiliser des orbitales atomiques hybrides obtenues par combinaison linéaire de l'orbitale atomique 2s et d'une seule des orbitales atomiques 2p. Ces orbitales hybrides sont notées sp pointent à 180° l'une de l'autre.

$1s + 3p = 2sp + 2p$



Les deux orbitales atomiques hybride sp

Comme précédemment la molécule sera obtenu par recouvrement des orbitales atomiques hybrides entre elles et avec les orbitales 1s de l'Hydrogène. Ici deux recouvrement latéraux conduiront à la formation de deux liaisons π .



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 .

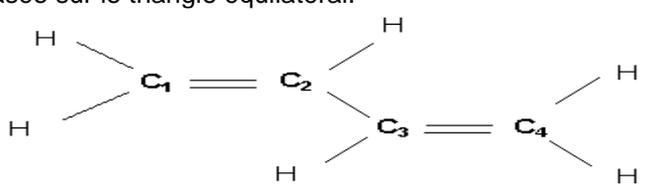
On peut résumer sous forme de tableau les types d'hybridation les plus fréquemment rencontrés et la géométrie moléculaire correspondante dans la méthode V.S.E.P.R.

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-pyramide triangulaire	sp^3d
6	AX_6	Octaèdre	sp^3d^2 ou d^2sp^3

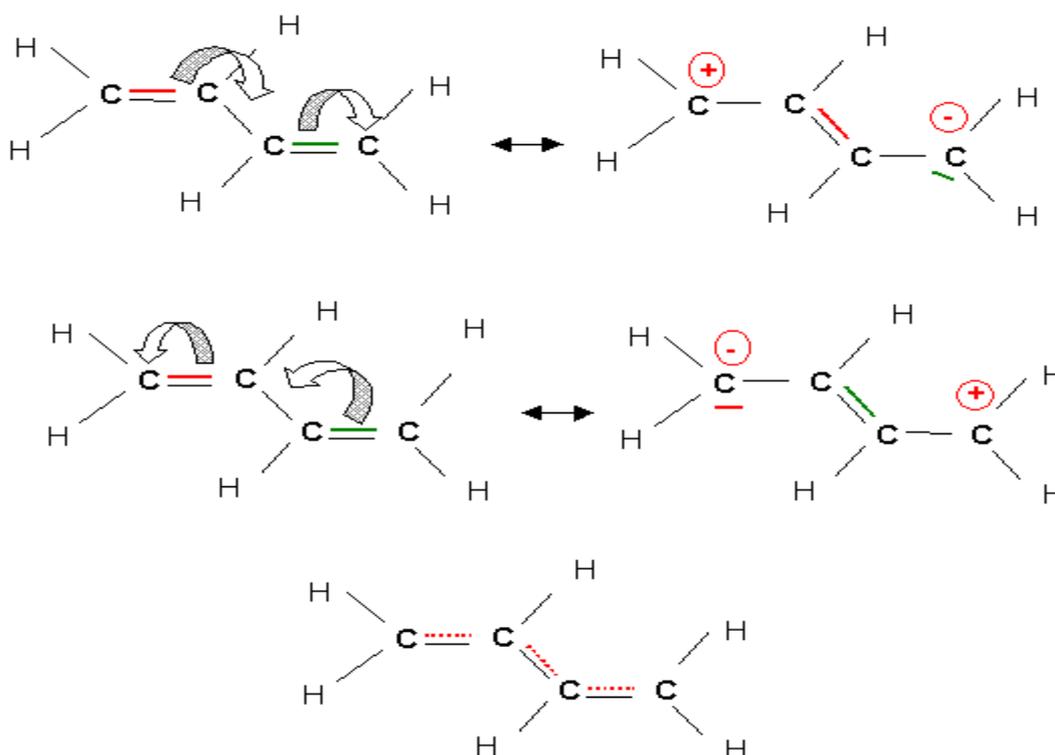
Molécules conjuguées - Retour sur la notion de mésomérie

On appelle molécule conjuguée une molécule pour 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 : $CH_2 = CH - CH = CH_2$.

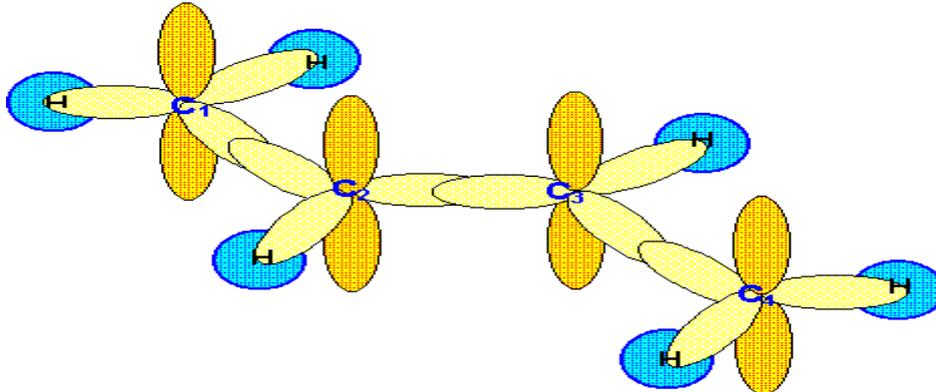
Dans cette molécule, les 4 atomes de carbone présentent un environnement de type AX_3 , et la méthode V.S.E.P.R prévoit donc une géométrie basée sur le triangle équilatéral.



Les longueurs moyennes des liaisons CC dans les composés "ordinaires" sont de $1,54 \text{ \AA}$ pour une liaison simple et $1,34 \text{ \AA}$ pour une liaison double. 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. La liaison C_2C_3 mesure ainsi $1,46 \text{ \AA}$ dans le butadiène et est donc anormalement courte pour une simple liaison, les liaisons C_1C_2 et C_3C_4 sont identiques de longueur $1,35 \text{ \AA}$ soit très légèrement supérieure la double liaison ordinaire. 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 :

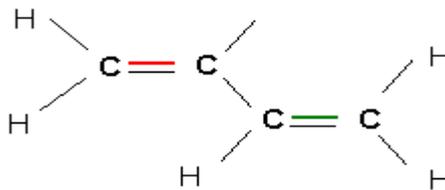


Nous allons maintenant utiliser le modèle quantique pour expliquer cette existence de formes mésomères. L'hybridation des atomes de carbone permettant de décrire au mieux cette molécule est l'hybridation sp^2 qui conduit à la géométrie de type AX_2 . Les recouvrements axiaux conduiront à des liaisons de type σ et les recouvrements latéraux à des liaisons π .

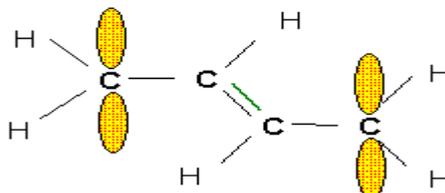


On voit que si le système σ ne présente pas d'ambiguïtés le système π peut être construit de deux manières différentes :

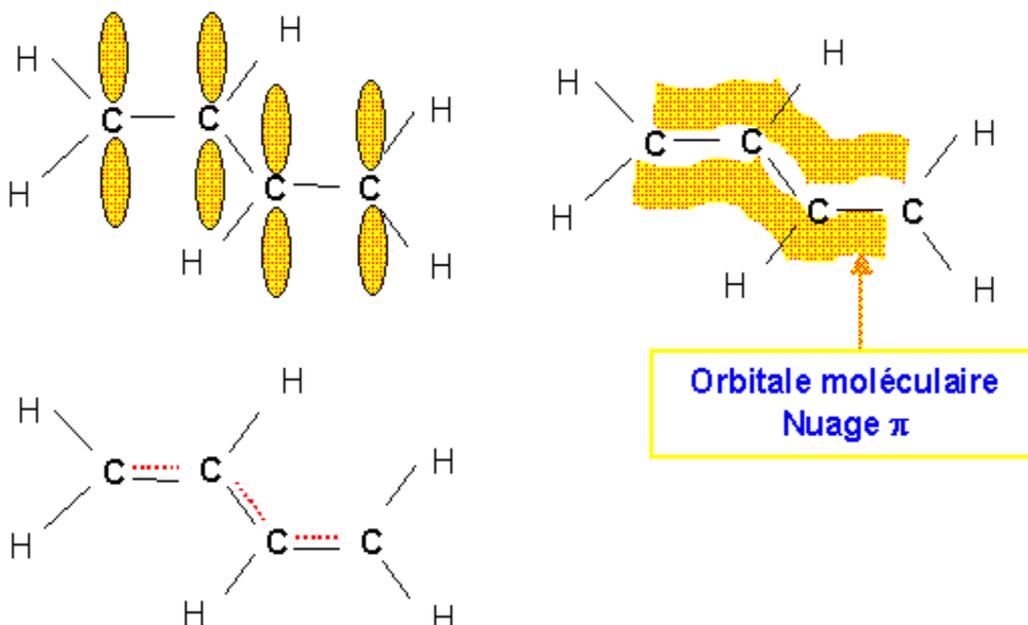
- recouvrement des orbitales p de C_1 et de C_2 et simultanément recouvrement des orbitales p de C_3 et de C_4 : Ce cas de figure correspond à la structure présentant deux doubles liaisons.



- ou recouvrement des orbitales p de C_2 et de C_3 les orbitales p de C_1 et C_4 restant inchangées : Ce cas de figure correspond à la structure présentant une seule double liaison.



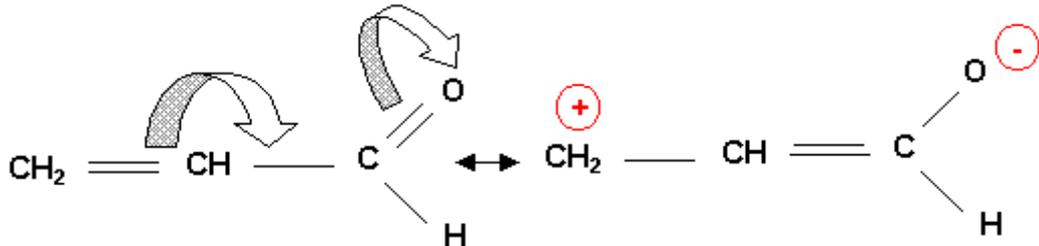
En réalité l'ensemble des orbitales p se recouvrent simultanément, il y a délocalisation des électrons p, et l'orbitale moléculaire π englobe les 4 atomes de carbone. On parle souvent de façon imagée d'un nuage π englobant les 4 atomes.



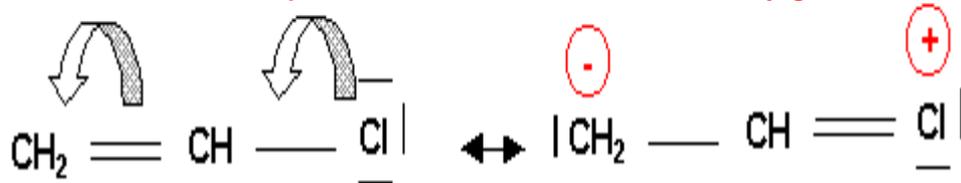
Ce type de phénomène de conjugaison est très courant et présente diverses conséquences :

- 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 .
- Il n'y a plus de libre rotation autour des liaisons.
- La molécule est sensiblement stabilisée par ce phénomène de conjugaison. On parle d'énergie de résonance.

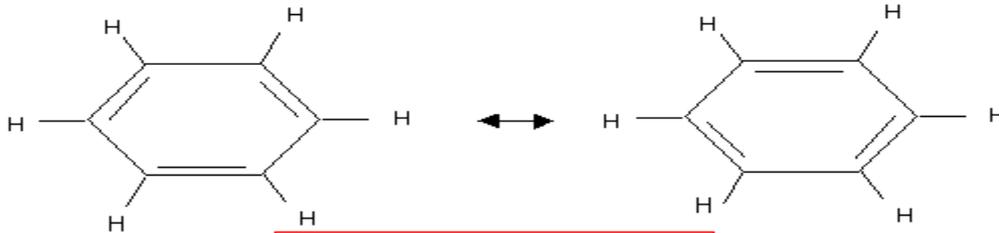
Le cas le plus fréquent de ce type de comportement est l'alternance de simples et doubles liaisons C-C conjuguées, comme le butadiène que nous venons d'étudier. Les liaisons doubles CO participent aussi à ce phénomène.



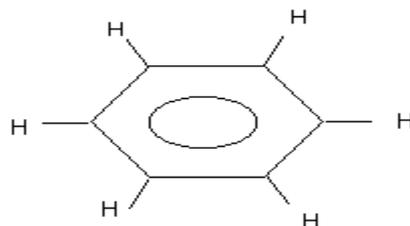
Les doublets libres d'atomes situés à proximité d'une double liaison se conjuguent aussi à celle-ci.



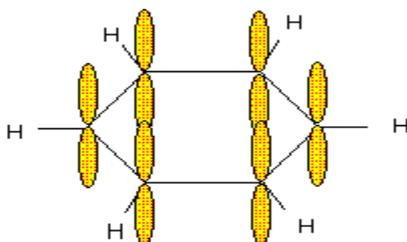
L'exemple le plus connu de composés présentant ce phénomène est le benzène C_6H_6



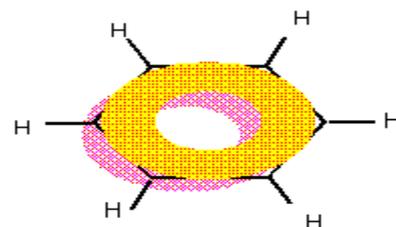
Principales formes mésomères
(formes de Kékulé)



Représentation symbolique



Système p du benzène



Représentation des nuages π