

Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques

Plan du chapitre

I. Construction d'une Orbitale moléculaire (OM)

I.1. Cadre de l'étude

I.2. Méthode des OM comme combinaison linéaire des oA (OMCLOA)

I.3. Représentation d'une orbitale moléculaire

II. Interaction de deux orbitales atomiques

II.1. Orbitales liantes et antiliantes

II.2. Interaction entre deux orbitales d'énergies différentes

III. Interactions entre orbitales de types différents

III.1. Choix des interactions à prendre en compte

III.2. Informations issues du modèle

III.3. Construction du diagramme et propriétés

III.4. Interactions à 3 ou 4 orbitales

IV. Diagrammes de molécules de type A_2

IV.1. Choix des interactions à prendre en compte

IV.2. Construction du diagramme et propriétés

V. Extension au diagramme d'une molécule de type AB

La théorie de Lewis, introduite en 1916, permet de modéliser simplement la structure électronique des molécules, et d'expliquer un certain nombre de leurs propriétés, comme la longueur des liaisons, la répartition des charges, une partie de la réactivité...

Cependant, certains phénomènes restent inexpliqués: par exemple, le dioxygène, qui devrait être diamagnétique d'après sa structure de Lewis (pas d'électrons célibataires), est paramagnétique (il présente une aimantation en présence d'un champ magnétique). Ce phénomène sera expliqué dans les années 30, avec l'émergence de la théorie des orbitales moléculaires, suite au développement de la mécanique quantique et du modèle quantique de l'atome.

I. Construction D'une Orbitale Moléculaire (OM)

I.1. Cadre De L'étude

Comme dans le cas des atomes, une description probabiliste de l'électron est nécessaire pour les molécules. L'électron sera donc décrit par une fonction d'onde, appelée orbitale moléculaire.

Cette fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger pour la molécule, qui tient compte de la répulsion entre noyaux, des attractions électrons-noyaux et des répulsions entre électrons. Cette équation n'est pas soluble analytiquement, la résolution sera approchée, comme pour les atomes polyélectroniques.

♥ Orbitale moléculaire

L'orbitale moléculaire est l'outil descriptif d'un électron dans une molécule. Il s'agit d'une fonction mathématique appelée fonction d'onde, analogue aux orbitales atomiques pour les atomes.

I.2. Méthode Des OM Comme Combinaison Linéaire Des OA (OMCLOA)

Par hypothèse de travail, les orbitales moléculaires seront recherchées comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Cela rejoint la vision classique de la molécule qui se construit à partir d'atomes constitutifs. Chaque orbitale moléculaire, fonction au sens mathématique du terme, sera exprimée sur la base constituée par les orbitales atomiques.

Cette méthode, dite méthode OMCLOA, introduit une approximation car la base des orbitales atomiques utilisées sera de taille finie (il y a une infinité d'OA par atome, mais seul un certain nombre sera conservé pour le calcul).

♥ Méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques CLOA

Avec la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (méthode CLOA), on considère que la fonction d'onde Ψ , qui décrit un électron de la molécule, peut s'écrire comme une **combinaison linéaire des orbitales atomiques** φ_i , des différents atomes composant la molécule.
$$\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$$

Autant d'orbitales moléculaires sont obtenues qu'il y avait d'orbitales atomiques prises en compte.

Application 1 Appliquer la relation précédente pour la recherche de deux orbitales moléculaires notées ψ_1 et ψ_2 , en prenant comme point de départ une orbitale 1s sur un premier atome d'hydrogène H_a , notée $1s_a$, et une orbitale 1s sur un deuxième atome d'hydrogène H_b , notée $1s_b$.

I.3. Représentation D'une Orbitale Moléculaire

Lorsque deux orbitales atomiques contribuent à la même orbitale moléculaire, on dit que ces deux orbitales atomiques interagissent.

Attention ! Il ne s'agit PAS de "réagissent" !

Deux représentations existent pour une orbitale moléculaire. La première consiste à symboliser graphiquement la combinaison linéaire précédente en représentant les deux orbitales atomiques qui interagissent avec une taille proportionnelle au coefficient dans la combinaison linéaire. Cette représentation, dite représentation conventionnelle, permet de représenter simplement les OM comme des combinaisons linéaires des OA, mais elle ne signifie pas que les électrons sont localisés au niveau des atomes.

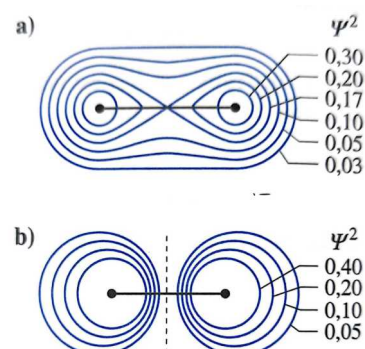
Application 2 Imaginer qu'une orbitale moléculaire s'écrive $\psi = 0,447 \times 1s_a + 0,894 \times 1s_b$ avec $1s_a$ une orbitale $1s$ sur un atome A et $1s_b$ une orbitale $1s$ sur un atome B. Représenter cette orbitale en représentation conventionnelle.

Lorsqu'un coefficient est négatif, les zones avec et sans hachures sur l'orbitale atomique correspondante sont inversées.

Application 3 Représenter selon les mêmes consignes que précédemment l'orbitale $\psi = 0,447 \times 1s_a - 0,894 \times 1s_b$

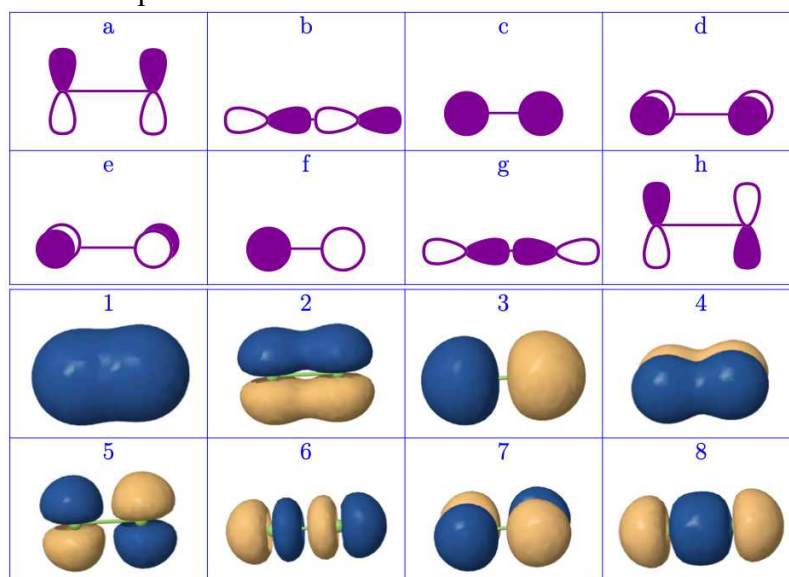
Une autre manière de représenter une orbitale moléculaire consiste à tracer le contour correspond à une probabilité de présence totale de 95 % (ou 99 %), comme pour les orbitales atomiques. Cette représentation, calculée, est dite de surface d'iso-densité. On constate que les électrons sont plutôt localisés sur l'axe de la liaison entre les deux atomes pour Ψ_+

La forme d'une orbitale moléculaire est généralement assez proche dans les deux représentations, ce qui permet d'effectuer des correspondances. Lorsque deux lobes voisins présentent les mêmes hachures (= le même signe), ils sont reliés dans la représentation en iso-densité.



Doc. 5. Surfaces d'isodensité électronique pour les orbitales moléculaires liante ϕ_+ (a) et antiliante ϕ_- (b) de l'ion moléculaire H_2^+ . On a représenté l'axe interatomique H-H en noir.

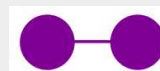
Application 4 Appairer les représentations conventionnelles et les surfaces d'iso-densité.



♥ Représentation

Une orbitale moléculaire peut être représentée de deux manières :

- une représentation conventionnelle pour laquelle on représente les orbitales atomiques contributives, avec une taille proportionnelle à leur coefficient.



- une surface d'iso-densité calculée, de manière analogue aux orbitales atomiques.



II. Interaction De Deux Orbitales Atomiques

II.1. Orbitales Liantes Et Antiliantes

Considérons l'interaction d'une orbitale atomique $1s$ portée par un premier atome d'hydrogène H_a avec une orbitale atomique $1s$ portée par un deuxième atome d'hydrogène H_b , dans le but de construire des orbitales moléculaires du dihydrogène.

- pour H_A : OA $1s_A$:
- pour H_B : OA $1s_B$



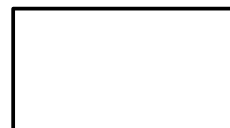
Comme il s'agit de l'interaction de deux orbitales atomiques, deux orbitales moléculaires vont être obtenues.

♥ Nombre d'orbitales moléculaires issues de la combinaison

En combinant n orbitales atomiques, on obtient n orbitales moléculaires.

Les OM obtenues doivent respecter la symétrie de la molécule. Ici, seules deux combinaisons des OA $1s_A$ et $1s_B$ respectent la symétrie de la molécule H_2 :
où c_+ et c_- sont des constantes positives.

Une orbitale moléculaire possèdera une énergie inférieure à celle des orbitales atomiques de départ. Dans cette orbitale moléculaire les lobes voisins sont de même signe. Cette orbitale moléculaire est dite **liante**.



Application 5 Quelles sont les représentations de l'application précédente qui correspondent à cette orbitale ?

La deuxième orbitale moléculaire obtenue possèdera une énergie supérieure à celle des orbitales atomiques de départ. Dans cette orbitale moléculaire les lobes voisins sont de signes opposés. Cette orbitale moléculaire est dite **antiliante**.



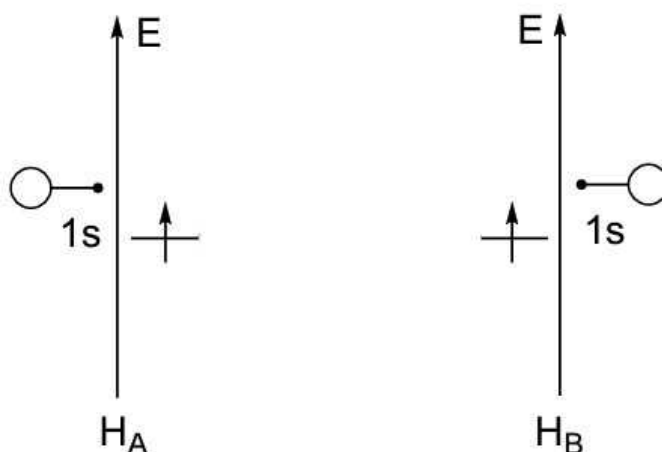
On constate que Ψ_- possède un **plan nodal**, c'est-à-dire un plan sur lequel la **fonction d'onde est nulle**.

Application 6 Quelles sont les représentations de l'application précédente qui correspondent à cette orbitale ?

Remarque

L'orbitale liante est ici notée Ψ_+ car son expression contient un signe +, l'orbitale antiliante est notée Ψ_- car son expression contient un signe –

Il est alors possible de tracer un diagramme énergétique d'interaction entre les orbitales atomiques. Pour cela on représente sur un premier axe à gauche la (ou les) orbitale(s) atomique(s) du premier atome, sur un axe à droite celle(s) du deuxième atome. Au centre on représente les OM obtenues, en les reliant par des tirets aux OA initiales. On obtient ainsi :



Remarque

L'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire liante et les orbitales atomiques est plus petit que l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire antiliante et les orbitales atomiques : "la stabilisation de la liante est inférieure à la déstabilisation de l'antiliante".

♥ Énergie des orbitales moléculaires formées

L'interaction de deux orbitales atomiques conduit à deux orbitales moléculaires :

- Une orbitale moléculaire **liante** est **stabilisée** par rapport aux OA dont elle résulte;
- Une orbitale moléculaire **antiliante** est **déstabilisée** par rapport aux OA dont elle résulte;

La **stabilisation** de Ψ_+ est **plus faible** en valeur absolue que la **déstabilisation** de Ψ_- .

Application 7 tracer le diagramme obtenu par interaction entre deux OA 2p_y, si y est l'axe vertical.

♥ Remplissage des OM

Le principe de remplissage des orbitales moléculaires est analogue à celui des OA :

- on peuple les orbitales moléculaires par ordre croissant d'énergie,
- on place au maximum deux électrons par orbitale moléculaire,
- si plusieurs orbitales moléculaires sont dégénérées, elles sont peuplées en maximisant le nombre de spins hauts.

Le nombre d'électrons à placer est le total du nombre d'électrons dans les OA qui interagissent.

Application 8 Peupler le diagramme de l'application précédente, si chaque orbitale p contient deux électrons. Interaction entre deux orbitales d'énergies différentes

Lorsque les 2 OA à faire interagir ont des énergies différentes, le principe de construction du diagramme d'OM est similaire.

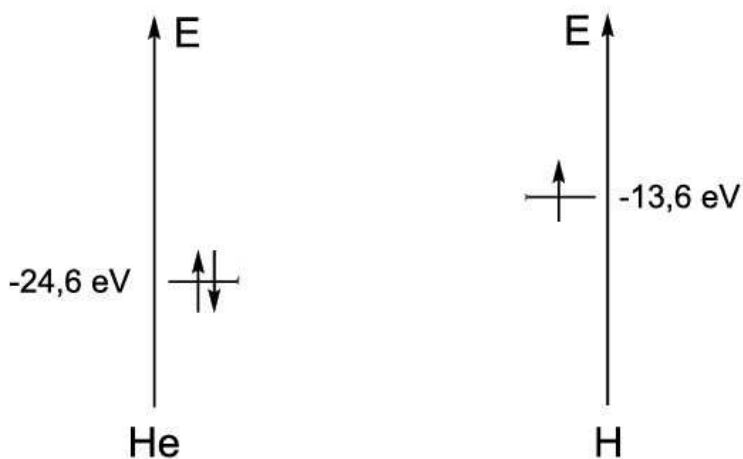
Pour la molécule HHe, les OA à prendre en compte sont :

- pour H: OA $1s_H$ d'énergie $-13,6 \text{ eV}$;
- pour He: OA $1s_{He}$ d'énergie $-24,6 \text{ eV}$.

Les règles vues précédemment sur le nombre d'OM formées, leurs énergies et le remplissage électronique s'appliquent toujours.

♥ Énergie et forme des OM issues de l'interaction de 2 OA d'énergies différentes

- La **stabilisation** de l'OM liante par rapport à l'OA de plus basse énergie est **plus faible** en valeur absolue que la **déstabilisation** de l'OM antiliante par rapport à l'OA de plus haute énergie.
- Le **coefficient** d'une OA dans une OM est d'autant plus grand que l'OA de départ est proche en énergie.



Remarque: La densité électronique est plutôt située sur l'atome d'hélium.

Application 9 Préciser quelle orbitale atomique possède le plus grand coefficient dans l'orbitale moléculaire liante issue de l'interaction entre une OA 2p sur un atome de carbone et une OA 2p sur un atome d'oxygène. Même question pour l'OM antiliante.

III. Interactions Entre Orbitales De Types Différents

Jusqu'ici nous avons étudié l'interaction entre deux atomes qui intervenaient chacun par une orbitale atomique seulement. Dès lors qu'un élément appartient à la deuxième période ou au-delà, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs OA, même en se restreignant aux orbitales de valence. Nous allons dans la suite étudier comment il est possible de tracer le diagramme d'orbitales moléculaires de valence de l'acide fluorhydrique HF.

III.1. Choix Des Interactions À Prendre En Compte

♥ Choix des orbitales à prendre en compte

Les OA décrivant les électrons de cœur étant peu affectées par l'interaction entre les atomes, on ne prend en compte que les OA décrivant les **électrons de valence** ainsi que les OA **vides de même nombre quantique principal**.

Pour la molécule d'acide fluorhydrique HF, les OA à prendre en compte sont donc :

Atome	H	F			
OA	$1s_H$	$2s_F$	$2p_{xF}$	$2p_{yF}$	$2p_{zF}$
Représentation					
Énergie	-13,6 eV	-40,1 eV	-18,6 eV		

Deux critères permettent de savoir quelles OA vont interagir.

♥ Premier critère: critère de recouvrement

L'intégrale de recouvrement S est l'intégrale :
$$S = \iiint_{\text{espace}} \varphi_1 \varphi_2 dV$$

S peut prendre des valeurs comprises entre 0 et 1 et traduit l'interaction entre les OA au sein de la molécule :

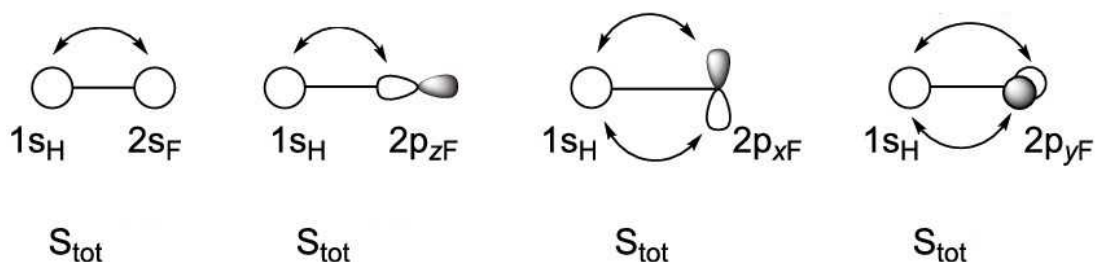
- si $S = 0$, il n'y a pas d'interaction entre φ_1 et φ_2
- si S était égal à 1, les deux atomes s'interpénétreraient totalement : S est donc strictement inférieur à 1.

Deux OA interagissent uniquement si leur recouvrement est non nul.

Remarque : Ce critère d'interaction est aussi appelé critère de symétrie. En effet, il équivaut à dire que deux OA n'interagissent que si elles ont la même symétrie par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule (par exemple ses plans de symétrie).

Pour déterminer quelles orbitales se recouvrent pour HF, il est possible de raisonner de deux manières équivalentes :

- ♥ En analysant les recouvrements (notés S) les uns après les autres, en se basant sur l'approche des orbitales.

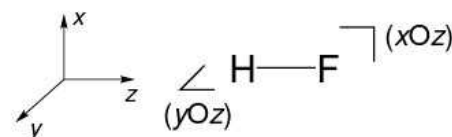


Application 9 Par une analyse de recouvrement "lobe à lobe", prévoir le recouvrement total est nul ou non. L'axe internucléaire est l'axe z, l'axe vertical est l'axe y.

- a) s- p_z b) p_x - p_y c) p_y - p_y d) p_y - p_z e) p_z - p_z

- ♥ En utilisant un tableau de symétrie.

La molécule HF compte deux plans de symétrie, (xOz) et (yOz):



Pour chaque OA, on détermine si elle est symétrique (S) ou antisymétrique (AS) par rapport à ces plans:

OA symétrie par rapport à (xOz) symétrie par rapport à (yOz)

OA	symétrie par rapport à (xOz)	symétrie par rapport à (yOz)
$1s_H$		
$2s_F$		
$2p_{xF}$		
$2p_{yF}$		
$2p_{zF}$		

On en conclut que:

- l'OA $1s_H$ interagit avec $2p_{zF}$ et $2s_F$:
- les OA $2p_{xF}$ et $2p_{yF}$ n'interagissent pas.

Application 10 Compléter le tableau suivant avec "S" pour "symétrique" ou "AS" pour "antisymétrique", et conclure sur la nullité ou non des recouvrements de l'application précédente.

Orbitale	s	p_x	p_y	p_z
Plan (yOz)				
Plan (xOz)				

♥ Second critère : critère énergétique d'interaction

On peut négliger l'interaction entre deux OA si la différence entre leurs énergies respectives est trop élevée.

Remarques :

- On considère généralement qu'au-delà d'environ 10 eV, on peut négliger l'interaction de 2 OA.

Pour HF, l'interaction entre 1s et 2s peut donc être négligée.

Les orbitales 2s, $2p_{x_F}$ et $2p_{y_F}$ n'interagissent avec aucune orbitale de H, elles sont dites non liantes ($\neq$ de anti-liante).

Application 11 Combien cela représente-t-il de coefficients c_{ij} d'OA dans les OM ?

Dans ce cas on néglige l'interaction entre l'OA $2s_a$ et l'OA $2p_{z,b}$ sur des considérations énergétiques.

Application 12 Combien d'interactions reste-t-il à étudier, et combien cela représente-t-il de coefficients c_{ij} d'OA dans les OM ?

Application 13 Après application du critère de recouvrement, combien d'interactions reste-t-il à étudier, et combien cela représente-t-il de coefficients c_{ij} d'OA dans les OM ?

III.2. Informations Issues Du Modèle

♥ Nomenclature des orbitales

La nomenclature distingue 2 types d'orbitales moléculaires :

- L'orbitale est dite de type sigma σ lorsque le **recouvrement** entre les deux OA se fait **le long de l'axe internucléaire**. Les orbitales σ présentent une **symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire**.
- L'orbitale est dite de type sigma π lorsque le **recouvrement** entre les deux OA se fait **hors de l'axe internucléaire**. Les orbitales π présentent un **plan nodal**, c'est-à-dire un plan de changement de signe, contenant l'axe internucléaire.

En outre les orbitales moléculaires antiliantes sont repérées par une étoile *

Lorsqu'il y a plusieurs OM qui porteraient le même nom, elles sont distinguées par un numéro (1σ , 2σ , ...), ou par une caractéristique relative aux OA dont elles sont issues (σ_s , σ_z , ...).

La **stabilisation énergétique** est d'autant plus forte que le recouvrement est grand : elle est donc **plus forte** pour des recouvrements de type σ axiaux (interactions $2s_1 \Leftrightarrow 2s_2$ et $2p_{z1} \Leftrightarrow 2p_{z2}$) que pour des recouvrements de type π latéraux (interactions $2p_{x1} \Leftrightarrow 2p_{x2}$ et $2p_{y1} \Leftrightarrow 2p_{y2}$).

♥ Indice de liaison

L'indice de liaison se calcule de la façon suivante :

$$i = \frac{\text{nombre d' électrons dans les OM liantes} - \text{nombre d' électrons dans les OM antiliantes}}{2}$$

Remarque: Plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est forte et courte.

Pour H_2 : $i = \frac{2-0}{2} = 1$

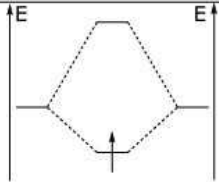
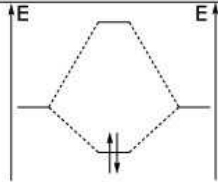
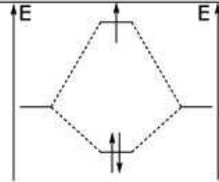
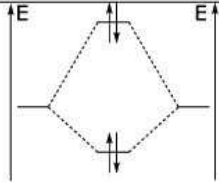
On retrouve la liaison simple prédite par la théorie de Lewis.

De plus, ce modèle permet de déterminer des propriétés de magnétisme de la molécule.

♥ Molécule diamagnétique ou paramagnétique

Une molécule est **diamagnétique** si, à l'état fondamental, tous ses électrons sont **appariés**. Elle est **paramagnétique** si, à l'état fondamental, elle possède des électrons **célibataires**.

À partir de ce modèle, on peut s'intéresser aux différents ions dérivés de H_2 .

Molécule	H_2^+	H_2	H_2^-	H_2^{2-}
Nombre d'e ⁻ de valence	1	2	3	4
Diagramme d'OM				
Configuration électronique	$(\Psi_+)^1$	$(\Psi_+)^2$	$(\Psi_+)^2(\Psi_-)^1$	$(\Psi_+)^2(\Psi_-)^2$
Stabilisation ΔE				
Indice de liaison i				
Magnétisme				

À partir des exemples précédents, on peut discuter de manière générale de la **stabilité d'une interaction** entre deux orbitales atomiques.

♥ Stabilité d'une interaction entre 2 OA

Une interaction à 2 OA mettant en jeu 2 électrons est toujours stabilisante.

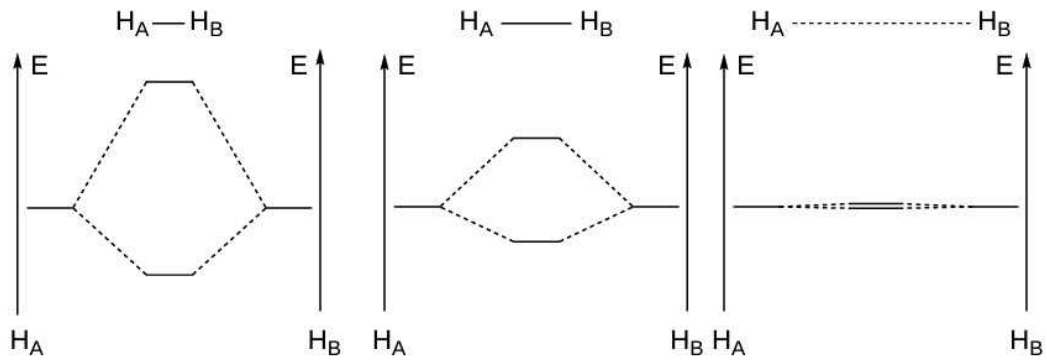
Au contraire, une interaction mettant en jeu 4 électrons est toujours déstabilisante.

Enfin, la stabilisation énergétique dépend du recouvrement entre les deux OA.

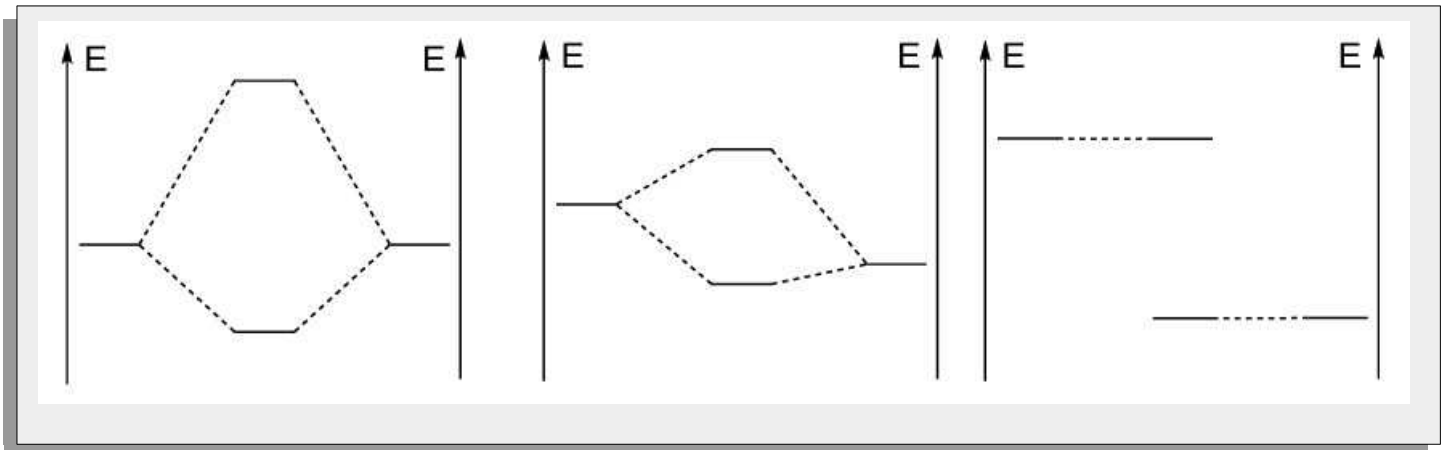
♥ Stabilisation en fonction du recouvrement

Plus le **recouvrement** entre les deux orbitales atomiques est grand, plus la stabilisation de Ψ_+ et la déstabilisation de Ψ_- sont **fortes** (et donc plus E_+ et E_- sont élevées).

E_+ et E_- dépendent donc de la distance entre les deux atomes:



De plus, la stabilisation et la déstabilisation sont d'autant plus **faibles** que **l'écart énergétique** entre les OA est **grand**.



III.3. Construction Du Diagramme Et Propriétés

En prenant en compte les interactions entre OA, et en utilisant la règle d'interaction entre deux orbitales d'énergies différentes vue dans la première partie du cours, on peut construire le diagramme d'OM.

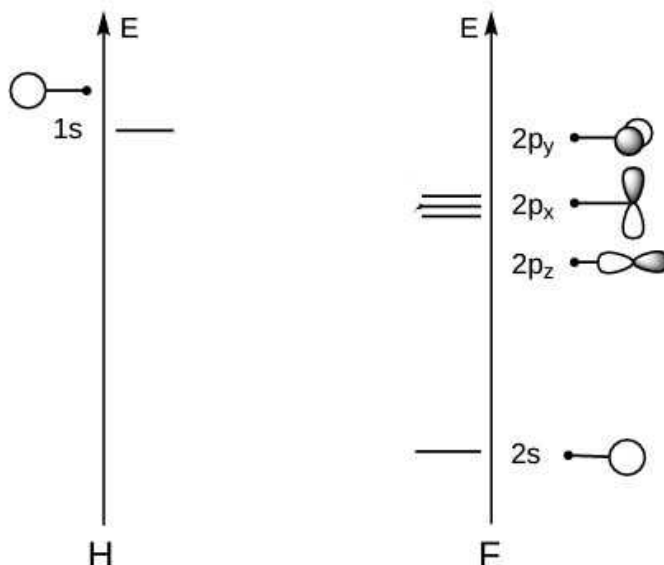
Pour HF, le diagramme est rempli par 8 électrons de valence: (1 e de H et 7 e de valence de F).

Configuration électronique de HF:

Indice de liaison :

Cet indice de liaison est en accord avec la **liaison simple** de la représentation de Lewis de HF.

Parfois l'application du critère énergétique et du recouvrement conduit à identifier une orbitale atomique qui n'interagit avec aucune autre. Dans ce cas l'OM obtenue est identique à l'OA de départ. L'orbitale moléculaire est dite non liante.

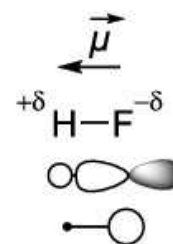


Application 14 Identifier quelle(s) orbitale(s) atomique(s) condui(sen)t à une (des) orbitale(s) moléculaire(s) non liante(s).

Les OM non liantes 1σ , $2p_{xF}$ et $2p_{yF}$ sont remplies par 6 électrons et sont localisées sur le fluor: ceci est en adéquation avec la présence de **3 doublets non liants** sur le fluor dans la représentation de Lewis.

Cependant, le modèle de Lewis ne permet pas de prévoir que ces électrons n'ont pas la même énergie ni la même probabilité de présence dans l'espace.

À partir du diagramme d'OM, on peut déterminer si la liaison est **polarisée**, ainsi que le **sens de son moment dipolaire**. En effet, sur l'OM **liante**, l'atome ayant le **plus gros coefficient** possède une densité électronique plus élevée, donc une **charge partielle $-\delta$** , tandis que celui ayant le **plus petit coefficient** possède une **charge partielle $+\delta$** .



Pour HF, l'OM 2σ possède le plus gros coefficient sur l'atome de fluor : la densité électronique est plus élevée sur l'atome de fluor, ce qui est cohérent avec le fait que son électronégativité est plus élevée que celle de l'hydrogène. Au contraire, la densité électronique est faible sur l'atome d'hydrogène : celui-ci a plutôt un comportement de proton (H^+). En effet, HF est un acide.

III.4. Interactions À 3 Ou 4 Orbitales

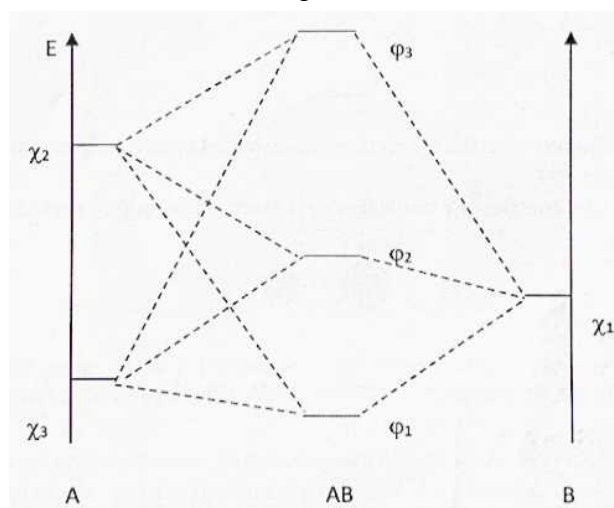
Même si la construction des diagrammes d'interaction à 3 ou 4 orbitales n'est pas au programme, ces situations apparaissent fréquemment dans les diagrammes d'orbitales moléculaires, y compris pour des molécules très simples. Voici quelques clés de compréhension utiles pour aborder ces cas.

a. Interactions à 3 orbitales

Diagramme énergétique

Considérons l'interaction entre 3 orbitales de même symétrie : χ_1 appartenant à l'atome B et χ_2 et χ_3 , appartenant à l'atome A de la molécule AB.

Comme il s'agit d'une interaction à 3 orbitales atomiques, 3 orbitales moléculaires sont formées :

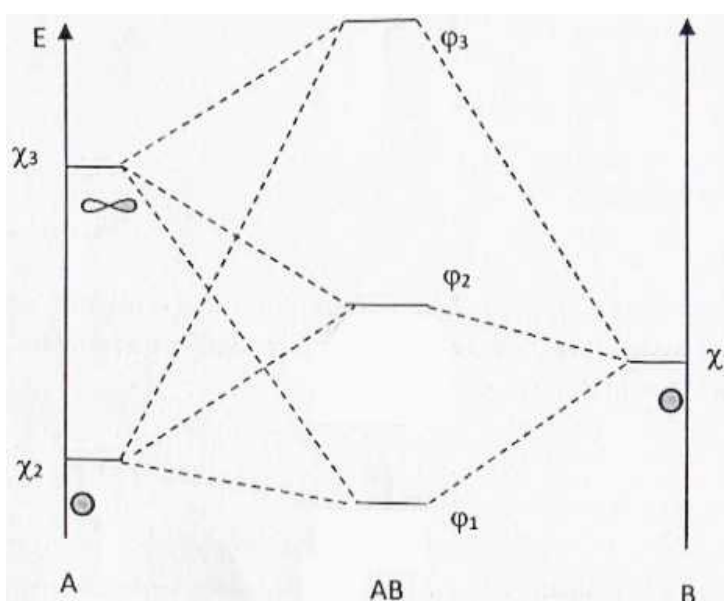


Par construction, l'orbitale moléculaire liante ϕ_1 se situe nécessairement à un niveau d'énergie inférieur à celui de toutes les orbitales atomiques (OA) de départ. De même, l'orbitale antiliante ϕ_3 se place obligatoirement au-dessus de l'ensemble de ces OA.

En revanche, l'orbitale intermédiaire ϕ_2 peut se situer à n'importe quel niveau entre l'OA la plus haute et l'OA la plus basse : sa position énergétique exacte ne peut pas être prédite de manière purement qualitative.

Allure des OM

Prenons par exemple le cas où χ_3 est une orbitale pz (z étant l'axe moléculaire) et χ_1 et χ_2 des orbitales s :



L'orbitale la plus basse en énergie est la plus stable, elle résulte donc uniquement d'interactions liantes :

Remarque

- La combinaison de deux orbitales situées sur le même atome est appelée hybridation.
- Si la pz est très éloignée en énergie, sa contribution peut éventuellement être négligée, ce qui conduit à la représentation simplifiée :

L'orbitale la plus haute en énergie est la moins stable, elle résulte donc uniquement d'interactions antiliantes :

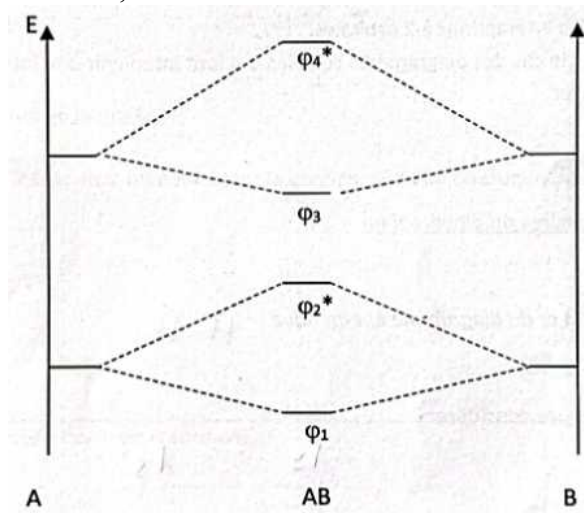
L'orbitale intermédiaire résulte :

D'une interaction liante entre χ_1 et χ_3 (car elle est en dessous de χ_3 donc plus stable qu'elle) D'une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 (car elle est au dessus de χ_2 donc moins stable qu'elle)

Le recouvrement total étant très faible voire quasi-nul à cause du tout petit lobe sur l'atome A, cette orbitale est dite quasi-non liante et n'est donc généralement pas prise en compte dans le calcul d'indice de liaison (que nous verrons plus tard).

b. Interactions à 4 orbitales

L'interaction à 4 orbitales conduit à 4 OM, deux liantes et deux antiliantes :



Pour alléger le diagramme, seules les interactions principales ont été représentées (en pointillés), mais en réalité toutes les orbitales participent à la construction de chacune des OM.

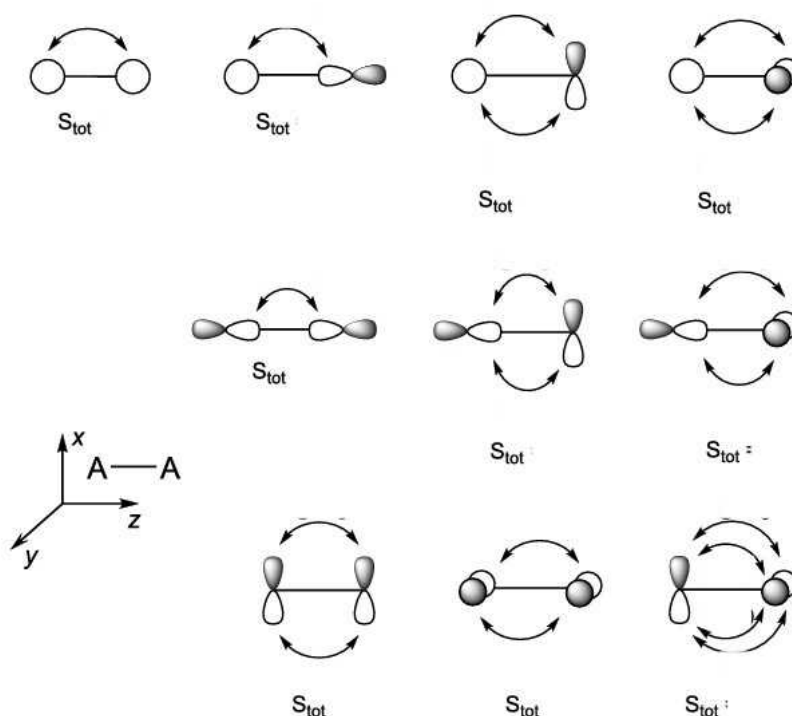
Les orbitales φ_2^* et φ_3 sont respectivement moins anti-liante et moins liante que les OM φ_4^* et φ_1 : elles sont souvent qualifiées de quasi-non liantes et constituent généralement les doublets non liants des molécules. C'est notamment le cas pour le monoxyde d'azote NO que nous étudierons en TP.

IV. Diagrammes De Molécules De Type A_2

IV.1. Choix Des Interactions À Prendre En Compte

Pour les molécules diatomiques homonucléaires du bloc p, par exemple N_2 , O_2 , F_2 , les orbitales à prendre en compte sont les orbitales 2s et 2p.

Pour savoir quelles OA interagissent ensemble, il faut tout d'abord considérer le recouvrement.



Toutes les interactions entre OA aboutissant à $s \neq 0$ sont à considérer. Il faut donc prendre en compte:

- deux interactions à 2 OA: $2p_{x1} \Leftrightarrow 2p_{x2}$ et $2p_{y1} \Leftrightarrow 2p_{y2}$;
- une interaction à 4 OA: $2s_1, 2s_2 \Leftrightarrow 2p_{z1}, 2p_{z2}$

Remarque : Un raisonnement utilisant un tableau de symétrie conduit aux mêmes résultats.

Il faut également prendre en compte le **critère énergétique** d'interaction: la possibilité de négliger certaines interactions dépend de l'atome A considéré (énergies en eV).

Orbitale	B	C	N	O	F	Ne
2s	-12,9	-16,6	-20,3	-28,7	-37,2	-47,7
2p	-8,3	-11,3	-14,5	-13,6	-17,4	-21,6



- Pour les atomes O, F et Ne, il est possible de négliger les interactions 2s 2p, car $\Delta E > 10$ eV. Le diagramme est dit **non corrélé**.
- Ces interactions doivent être prises en compte pour B, C et N. Le diagramme est dit **corrélé**.

Dans la suite, on va s'intéresser à la construction d'un **diagramme non corrélé**.

IV.2. Construction Du Diagramme Et Propriétés

Pour construire un diagramme non corrélé, il y a quatre interactions à prendre en compte :

$$\begin{array}{ll} 2s_1 \Leftrightarrow 2s_2 & 2p_{x1} \Leftrightarrow 2p_{x2} \\ 2p_{z1} \Leftrightarrow 2p_{z2} & 2p_{y1} \Leftrightarrow 2p_{y2} \end{array}$$

Le recouvrement entre OA $2p_x$ et entre OA $2p_y$ se fait de part et d'autre de l'axe internucléaire, il n'est pas de type σ .

♥ Orbitale de type π

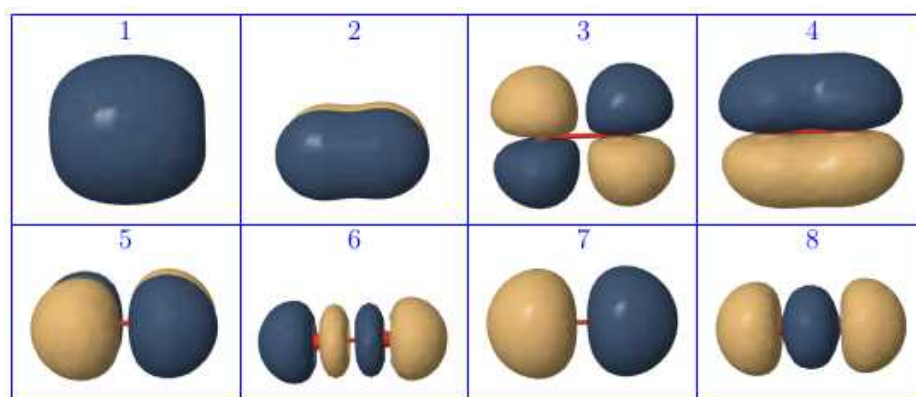
L'orbitale est dite de type **π** (π) lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait de **part et d'autre de l'axe internucléaire**.

♥ La **stabilisation énergétique** est d'autant plus forte que le recouvrement est grand : elle est donc **plus forte** pour des recouvrements de type σ axiaux (interactions $2s_1 \Leftrightarrow 2s_2$ et $2p_{z1} \Leftrightarrow 2p_{z2}$) que pour des recouvrements de type π latéraux (interactions $2p_{x1} \Leftrightarrow 2p_{x2}$ et $2p_{y1} \Leftrightarrow 2p_{y2}$).

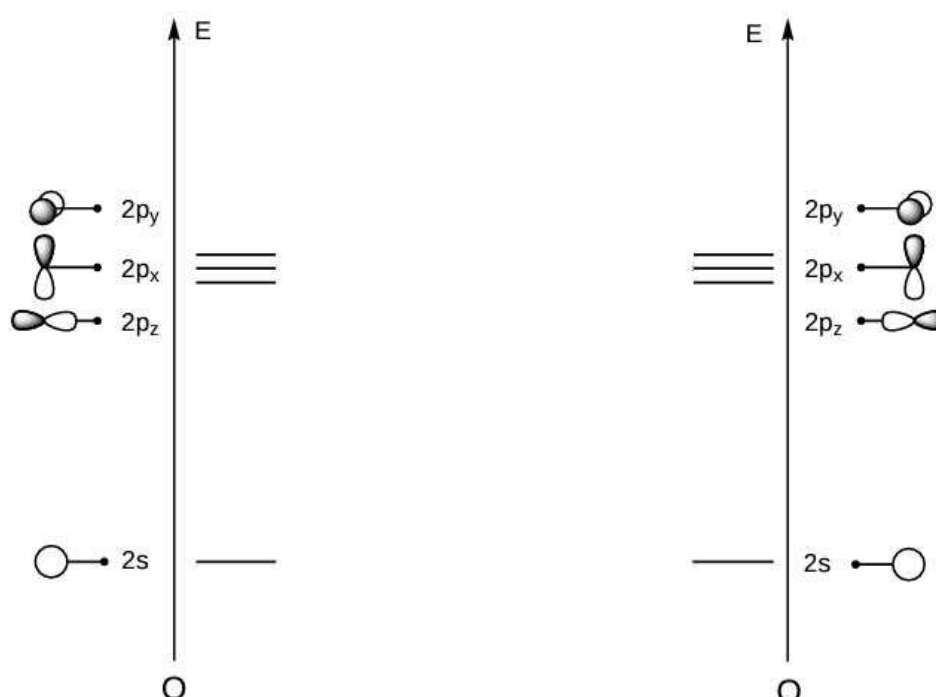
Application 15 Proposer une ébauche de diagramme d'OM de valence du dioxygène.

Application 16 Préciser la position relative de l'orbitale liante issue de l'interaction entre OA $2p_x$ et de l'orbitale liante issue de l'interaction entre OA $2p_z$. De même pour les orbitales moléculaires antiliantes.

Application 17 Identifier et nommer chacune des orbitales moléculaires suivantes pour le dioxygène. L'axe internucléaire est l'axe z, l'axe vertical y.



Pour la molécule de dioxygène O_2 , on obtient donc le diagramme ci-dessous, dans lequel sont placés $2 \times 6 = 12$ électrons de valence.



Remarque : Pour respecter la règle de Hund, les deux électrons des orbitales dégénérées π_x^* et π_y^* sont placés chacun dans une orbitale avec leur spin parallèle.

Application 18 Préciser pourquoi le nombre d'électrons dans les orbitales moléculaires non liantes n'intervient pas dans le calcul de l'indice de liaison

Application 19 donner la configuration électronique puis calculer l'indice de liaison pour le dioxygène.

Application 20 Représenter la structure de Lewis du dioxygène et la relier au diagramme.

Configuration électronique : $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$

Indice de liaison : $i = \frac{8-4}{2} = 2$

Cette observation est en accord avec la double-liaison de O_2 en représentation de Lewis.

On constate que la molécule de dioxygène possède deux électrons non appariés : elle est donc paramagnétique, une observation expérimentale qui n'était pas expliquée par la théorie de Lewis.

V. Extension Au Diagramme D'une Molécule De Type AB

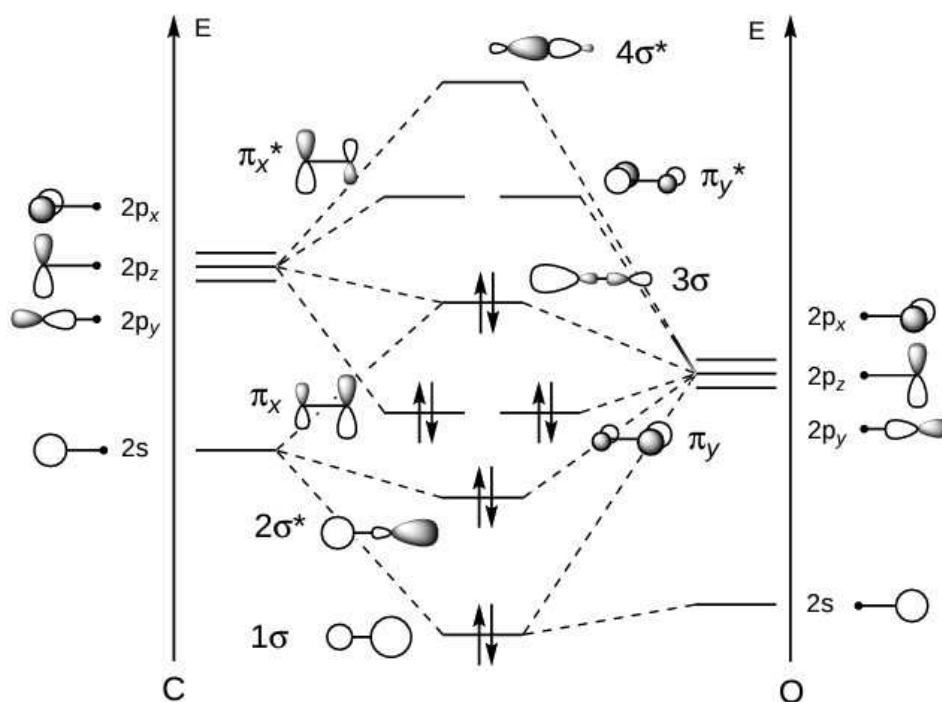
Pour une molécule de type AB du bloc p, on procède comme pour une molécule de type A₂: les OA à prendre en compte sont les 2s et 2p de A et B.

En analysant les recouvrements, on retrouve les mêmes interactions à prendre en compte:

- deux interactions à 2 OA : $2p_{xA} \Leftrightarrow 2p_{xB}$ et $2p_{yA} \Leftrightarrow 2p_{yB}$
- une interaction à 4 OA : $2s_A, 2p_{zA} \Leftrightarrow 2s_B, 2p_{zB}$

Enfin, certaines interactions peuvent être négligées en fonction des énergies des OA.

On donne ci-dessous le diagramme d'OM du monoxyde de carbone CO dans lequel ont été placés 4+6= 10 électrons de valence.



Remarques :

- La prise en compte de l'interaction à 4 OA rend le diagramme corrélé: la 3σ est plus haute en énergie que les π_x et π_y

Dans le cas de CO, il n'existe pas de manière qualitative simple de schématiser les OM en représentation conventionnelle. Les représentations données ci-dessus sont adaptées d'après les surfaces d'isodensité obtenues via des méthodes de calcul.

Les OM comportent d'autant plus de plans nodaux que leur énergie est élevée :

OM	1σ	2σ	π_x	π_y	3σ	π_x^*	π_y^*	4σ
Nombre de plans nodaux	0	1	1	1	2	2	2	3

Configuration électronique de CO : $(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (3\sigma)^2$

Les OM 2σ et 3σ étant majoritairement développées vers l'extérieur de la molécule, elles sont considérées comme quasi non liantes, tandis que la 1σ est liante et la 4σ est antiliante.

Indice de liaison : $i = \frac{6-0}{2} = 3$

Cette valeur est cohérente avec l'existence d'une triple-liaison dans CO.

Les électrons peuplant les OM 2σ et 3σ , quasi non liantes et développées majoritairement vers l'extérieur de l'atome d'oxygène et de l'atome de carbone respectivement, sont en adéquation avec les 2 doublets non liants de la molécule de CO en représentation de Lewis, ci-contre.

