

Diagrammes d'orbitales moléculaires de molécules diatomiques

Plan du chapitre

I. Interaction entre des OA de type s

I.1. Méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques

I.2. Représentation d'une orbitale moléculaire

I.3. Interaction entre deux orbitales de même énergie : exemple de H_2

I.4. Quelques propriétés de la molécule de H_2

I.5. Interaction entre deux orbitales d'énergies différentes

II. Diagrammes de molécules de type AH

II.1. Choix des interactions à prendre en compte

II.2. Construction du diagramme et propriétés

III. Diagrammes de molécules de type A₂

III.1. Choix des interactions à prendre en compte

III.2. Construction du diagramme et propriétés

III.3. 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. Interaction Entre Des OA De Type S

I.1. Méthode De Combinaison Linéaire Des Orbitales Atomiques

On s'intéresse à la molécule de dihydrogène H_2 . Pour décrire sa structure électronique, il faut déterminer les fonctions d'ondes associées, et donc résoudre l'équation de Schrödinger.

Or, cette équation n'est soluble que dans le cas de l'atome d'hydrogène et des hydrogénoides : les fonctions d'ondes de l'électron obtenues sont les **orbitales atomiques** (OA).

Dans le cas des molécules (plusieurs noyaux et plusieurs électrons), il est nécessaire de faire des **approximations** pour la résoudre. On appelle **orbitales moléculaires** (OM) les solutions obtenues.

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. $\Psi = \sum_{i=1}^n c_i \varphi_i$

Pour obtenir les OM de H_2 , on va donc combiner les OA de l'atome d'hydrogène.

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.2. 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.

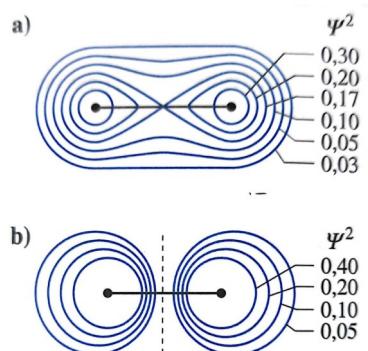
Application 2 Imaginer qu'une orbitale moléculaire s'écrit $\psi = 0,447 \times 1s_a + 0,894 \times 1s_b$ avec $1s_a$ une orbitale 1s sur un atome A et $1s_b$ une orbitale 1s sur un atome B. Représenter cette orbitale en représentation conventionnelle.

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
 $\psi = 0,447 \times 1s_a - 0,894 \times 1s_b$

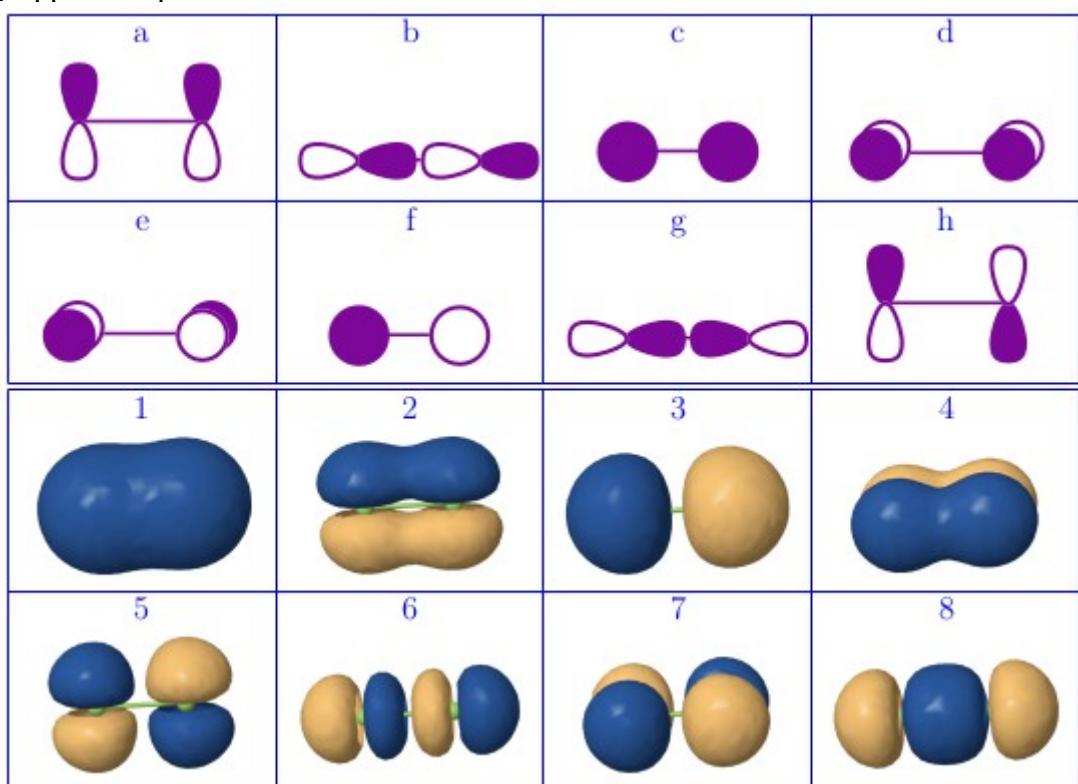
Une autre manière de représenter une orbitale moléculaire consiste à tracer le contour correspond à une probabilité de présence totale de 95 % (ou 99 %), comme pour les orbitales atomiques. Cette représentation, calculée, est dite de surface d'iso-densité. On constate que les électrons sont plutôt localisés 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 $\text{H}-\text{H}$ en noir.

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



I.3. Interaction Entre Deux Orbitales De Même Énergie : Exemple De H_2

Tout d'abord, il faut choisir les orbitales à combiner.

Dans le cas de H_2 , que l'on note H_A-H_B , il faut prendre en compte:

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



Nombre d'orbitales moléculaires issues de la combinaison

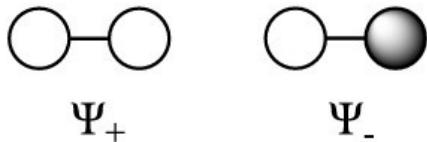
En combinant n orbitales atomiques, on obtient n orbitales moléculaires.

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 :

$$P\Psi_+ = c_+ \times (1s_A + 1s_B) \text{ et } P\Psi_- = c_- \times (1s_A - 1s_B)$$

où c_+ et c_- sont des constantes positives.

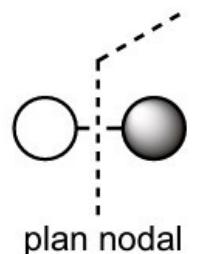
On en déduit les représentations conventionnelles des OM Ψ_+ et Ψ_- :



Orbitale de type σ

L'orbitale est dite de type sigma σ lorsque le **recouvrement** entre les deux OA se fait **le long de l'axe internucléaire**.

Sur les représentations conventionnelles comme sur les surfaces d'isodensité, on constate que dans Ψ_+ , les 2 OA ont la **même phase**, tandis que dans Ψ_- , elles sont en **opposition de phase**. On dit que Ψ_- possède un **plan nodal**, c'est-à-dire un plan sur lequel la **fonction d'onde est nulle**.



Orbitales liantes et antiliantes

Une orbitale moléculaire est dite :

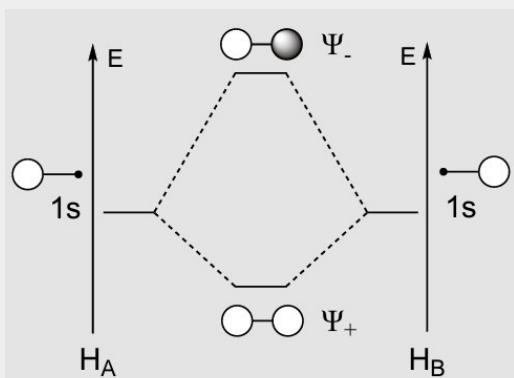
- **liante** lorsque les deux OA dont elle résulte sont en **phase**;
- **antiliante** lorsque les deux OA dont elle résulte sont en **opposition de phase**.

Remarque: Conventionnellement, on note par une étoile les OM antiliantes: Ψ_+ est notée σ et Ψ_- est notée σ^* .

Application 5 Quelles sont les représentations de l'application précédente qui correspondent à des orbitales liantes ? Antiliantes ?

Énergie des orbitales moléculaires formées

- L'orbitale moléculaire **liante** est **stabilisée** par rapport aux OA dont elle résulte;
- L'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 6 tracer le diagramme obtenu par interaction entre deux OA $2p_y$, si y est l'axe vertical.

I.4. Quelques Propriétés De La Molécule De H₂

Remplissage du diagramme d'OM à l'état fondamental

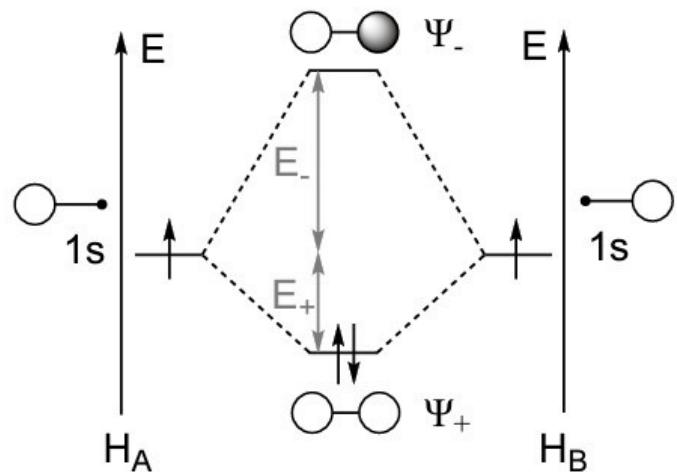
Pour placer les électrons dans le diagramme d'OM et établir ainsi la **configuration électronique** à l'état fondamental, les règles de **Pauli**, **Klechkowski** et **Hund** vues pour les atomes et ions monoatomiques restent applicables.

On détermine tout d'abord le nombre d'électrons de valence de la molécule. Pour H₂, on a 2 électrons de valence car chaque H en apporte un, d'où le remplissage du diagramme d'OM ci-contre.

La configuration électronique de H₂ est : (Ψ_+)²

Le remplissage du diagramme permet de justifier l'existence de la molécule de H₂: la formation de la molécule apporte une **stabilisation** par rapport aux atomes isolés, de valeur $\Delta E = -2 \cdot E_+$.

Application 7 Peupler le diagramme de l'application précédente, si chaque orbitale p contient deux électrons.



Indice de liaison

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

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

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

Pour H₂: $i = \frac{2-0}{2} = 1$

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

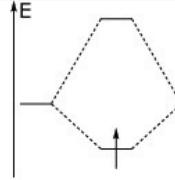
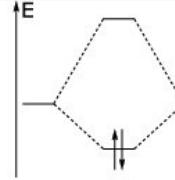
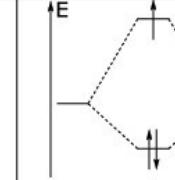
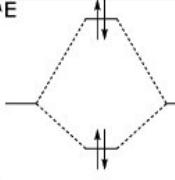
De plus, ce modèle permet de déterminer des propriétés de magnétisme de la molécule.

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**.

Les deux électrons de H₂ sont appariés: H₂ est donc diamagnétique.

À partir de ce modèle, on peut s'intéresser aux différents ions dérivés de H₂.

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	$-E_+ < 0$ Stable	$-2E_+ < 0$ Stable	$-2E_+ + E_-$ Indéterminé	$-2E_+ + 2E_- > 0$ Instable
Indice de liaison i	1/2	1	1/2	0
Magnétisme	Paramagnétique	Diamagnétique	Paramagnétique	Sans objet

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

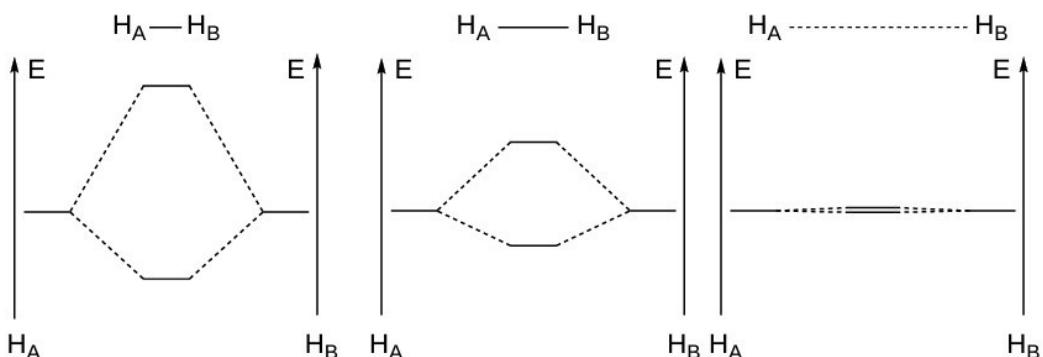
Une interaction à 2 OA mettant en jeu 2 électrons est toujours stabilisante.
Au contraire, une interaction mettant en jeu 4 électrons est toujours déstabilisante.

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:



I.5. 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.

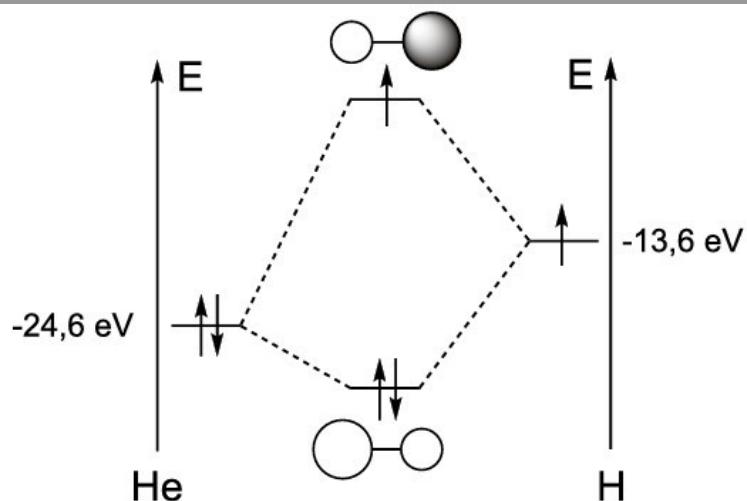
Pour la molécule HHe, les OA à prendre en compte sont :

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

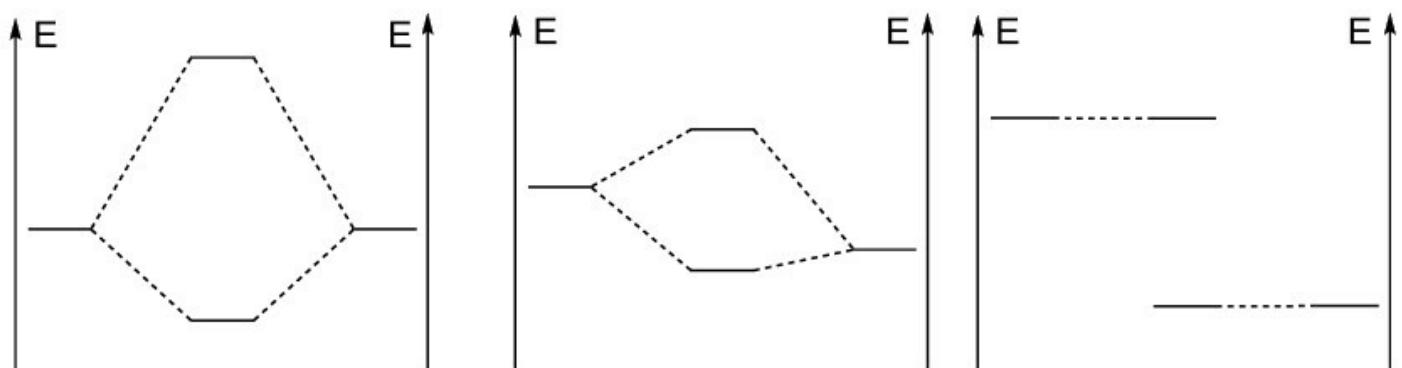
- La **stabilisation** de l'OM liante par rapport à l'OA de plus basse énergie est **plus faible** en valeur absolue que la **déstabilisation** de l'OM antiliante par rapport à l'OA de plus haute énergie.
- Le **coefficent le plus élevé** de l'OM se situe sur l'OA de départ la plus proche en énergie.



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

Application 8 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.

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



II. Diagrammes De Molécules De Type AH

II.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	$1s_H$	$2s_F$	$2p_{xF}$	$2p_{yF}$
Représentation				
Énergie	-13,6 eV	-40,1 eV		-18,6 eV

Deux critères permettent de savoir quelles OA vont interagir.

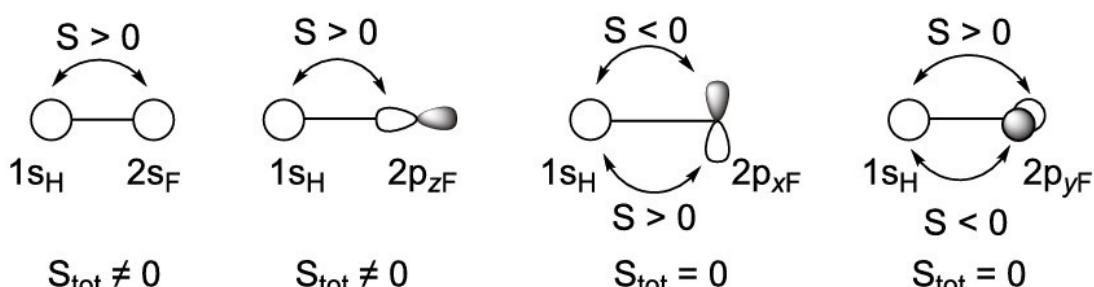
Premier critère: critère de recouvrement

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.

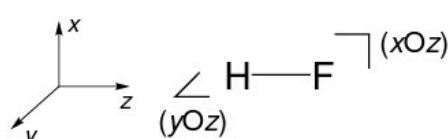


Application 9 Par une analyse de recouvrement "lobe à lobe", prévoir le recouvrement total est nul ou non. L'axe internucléaire est l'axe z, l'axe vertical est l'axe y.

- 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 (Oz)

OA	symétrie par rapport à (xOz)	symétrie par rapport à (yOz)
1s _H	S	S
2s _F	S	S
2p _{xF}	S	AS
2p _{yF}	AS	S
2p _{zF}	S	S

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.
- Ce critère découle de ce qui a été vu dans la partie précédente sur l'interaction de 2 OA d'énergies différentes: si la différence entre les énergies est trop grande, la stabilisation tend vers 0.

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

Les orbitales 2s, 2p_{xF} et 2p_{yF} n'interagissent avec aucune orbitale de H, elles sont dites non liantes.

On considère par la suite seulement les orbitales atomiques de valence pour chaque atome d'oxygène. Il y en a 4 : 2s, 2p_x, 2p_y et 2p_z. Chaque OA de l'atome d'oxygène O_a peut interagir avec chaque OA de l'atome d'oxygène O_b. Il y a donc au total 16 interactions à envisager.

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 ?

II.2. 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).

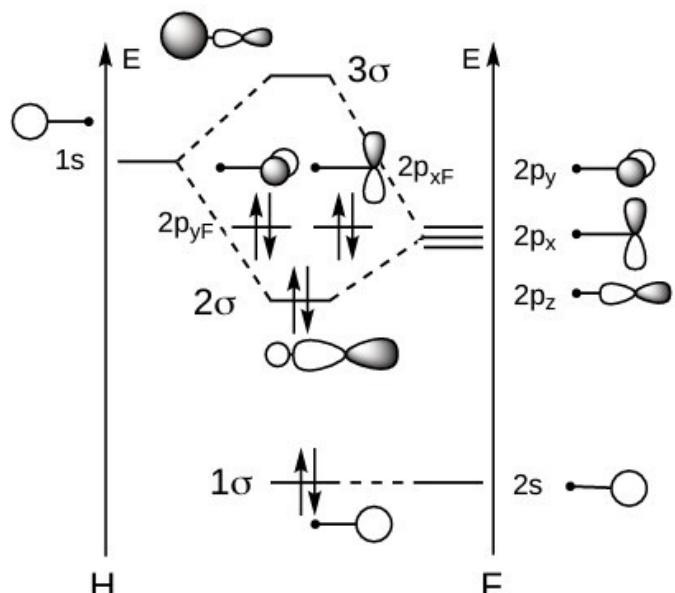
Configuration électronique de HF:

$$(1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (2p_{xF})^2 (2P_{yF})^2$$

$$\text{Indice de liaison : } i = \frac{2-0}{2} = 1$$

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.

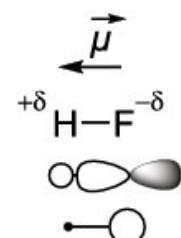


Application 14 Identifier quelle(s) orbitale(s) atomique(s) condui(sen)t à une (des) orbitale(s) moléculaire(s) non liante(s).

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 $+\delta$** .



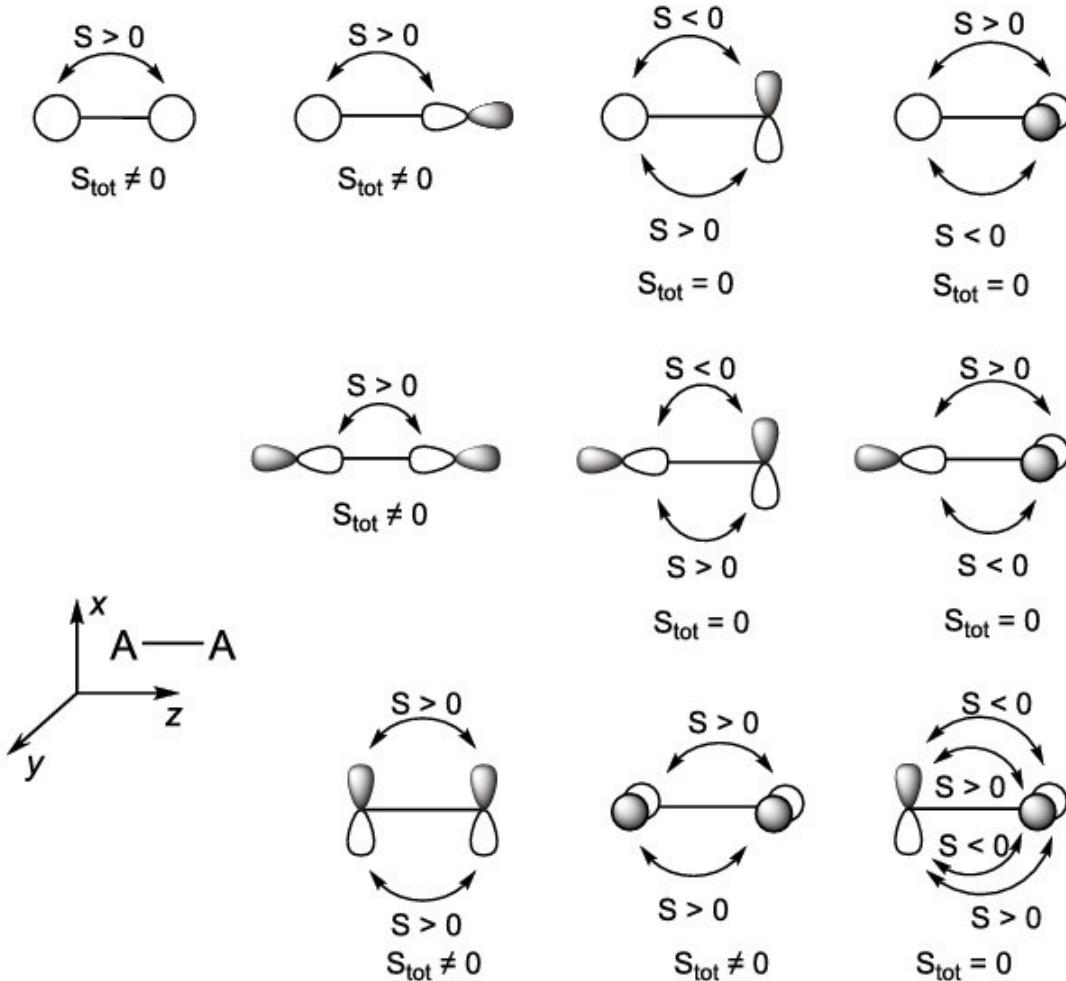
Pour HF, l'OM 2σ possède le plus gros coefficient sur l'atome de fluor : la densité électronique est plus élevée sur l'atome de fluor, ce qui est cohérent avec le fait que son électronégativité est plus élevée que celle de l'hydrogène. Au contraire, la densité électronique est faible sur l'atome d'hydrogène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

III. Diagrammes De Molécules De Type A2

III.1. Choix Des Interactions À Prendre En Compte

Pour les molécules diatomiques homonucléaires du bloc p, par exemple N₂, O₂, F₂, 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**.

III.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

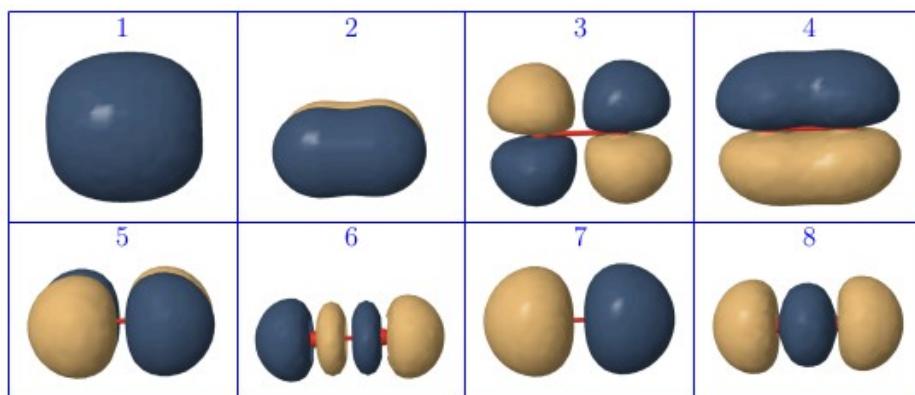
L'orbitale est dite de type **pi** (x) lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait de **part et d'autre de l'axe internucléaire**.

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 $2p_{y1} \Leftrightarrow 2p_{y2}$).

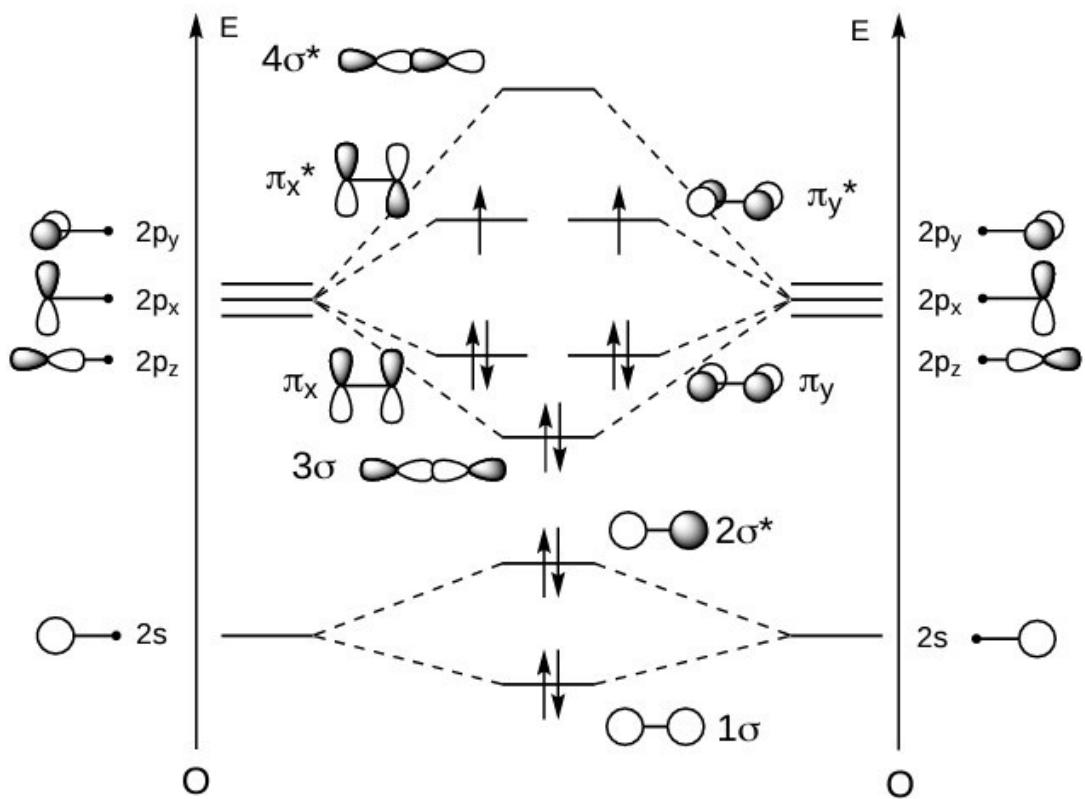
Application 15 Proposer une ébauche de diagramme d'OM de valence du dioxygène.

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 O₂, on obtient donc le diagramme ci-dessous, dans lequel sont placés 2 x 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 : $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$

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

Cette observation est en accord avec la double-liaison de O₂ 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.

III.3. Extension Au Diagramme D'une Molécule De Type AB

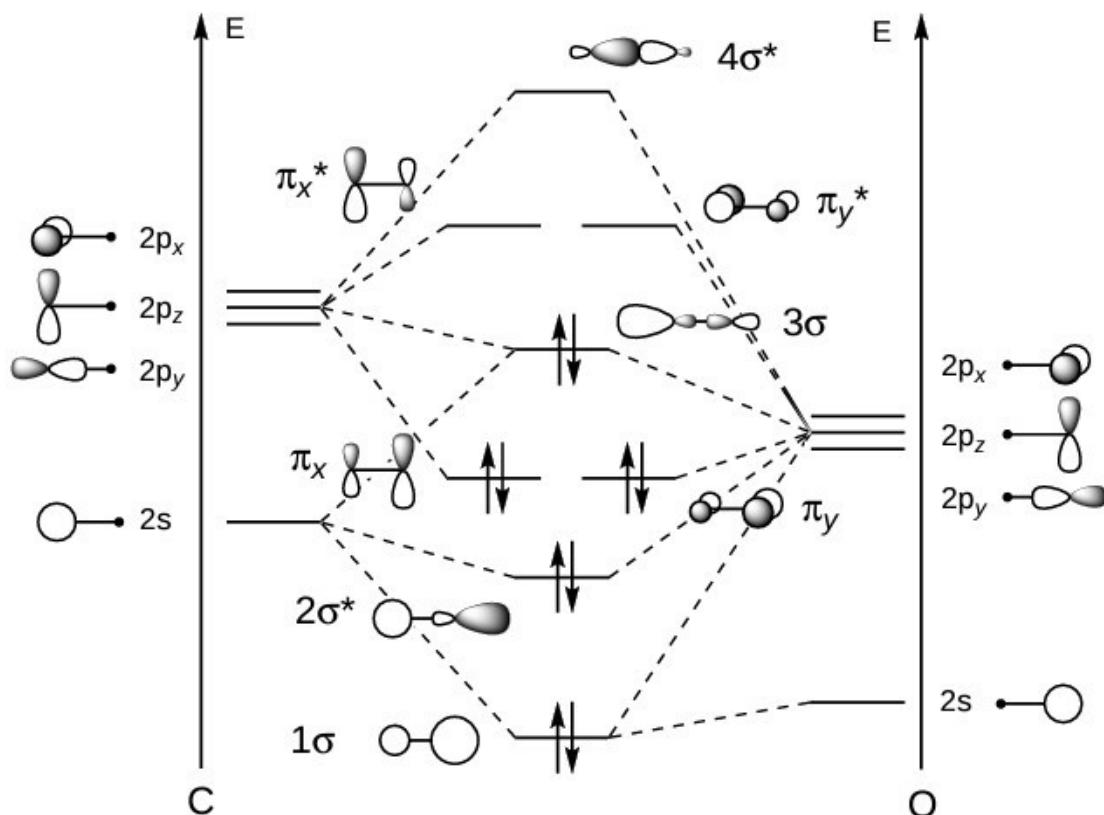
Pour une molécule de type AB du bloc p, on procède comme pour une molécule de type A₂: les OA à prendre en compte sont les 2s et 2p de A et B.

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.



Corrigé des applications

Application 1 $\psi_1 = c_{1a} 1s_a + c_{1b} 1s_b$

$$\psi_2 = c_{2a} 1s_a + c_{2b} 1s_b$$

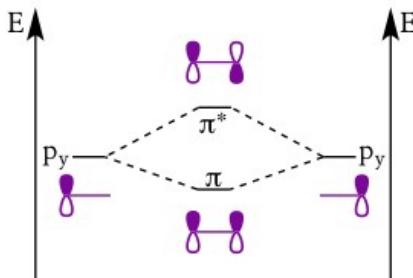
Application 2

Application 3

Application 4 a-2 ; b-6 ; c-1 ; d-4 ; e-7 ; f-3 ; g-8 ; h-5

Application 5 c-1 (deux orbitales atomiques de type s, lobes de même signe) et f-3 (deux orbitales atomiques de type s, lobes de signes opposés)

Application 6



Application 7 2 électrons dans l'OM notée π , 2 électrons dans l'OM notée π^* .

Application 8 L'orbitale 2p de l'atome d'oxygène possède une énergie inférieure à celle de l'orbitale 2p de l'atome de carbone. L'OM liante sera plus proche en énergie de l'OA 2p de l'oxygène, qui portera donc le plus grand coefficient. L'OM antiliante sera plus proche en énergie de l'OA 2p du carbone, qui portera donc le plus grand coefficient.

Application 9

$s-p_z$	p_x-p_y	p_y-p_z
 Non nul	 Nul	 Non nul
p_y-p_z	p_z-p_z	
 Nul	 Non nul	

Application 10

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

$s-p_z$ non nul, p_x-p_y nul (différence pour les deux plans), p_y-p_z non nul, p_y-p_z (différence pour le plan (xOz)), p_z-p_z non nul.

Application 11 L’interaction de 8 OA conduit à 8 OM. Chacune de ces OM s’écrit a priori comme combinaison linéaire des 8 OA, soit 8 coefficients par OM, et 64 coefficients au total.

Application 12 L’orbitale $2s_a$ ne peut pas interagir avec les orbitales $2p_{x,b}$, $2p_{y,b}$ et $2p_{z,b}$ par application du critère énergétique. La seule interaction possible est avec $2s_b$. Chacune des orbitales $2p_{x,a}$, $2p_{y,a}$ et $2p_{z,a}$ peut interagir a priori avec $2p_{x,b}$, $2p_{y,b}$ et $2p_{z,b}$, soit 9 interactions.

Au total il reste donc 10 interactions. Les 2 OA $2s$ vont conduire à 2 OM qui posséderont chacune 2 coefficients, soit 4 coefficients au total. Les 6 OA $2p$ ont conduire à 6 OM qui posséderont chacune 6 coefficients, soit 36 coefficients au total. Globalement il reste donc 40 coefficients à déterminer.

Application 13 Les interactions entre orbitales s ne sont pas modifiées par rapport au paragraphe précédent, donc une interaction et 4 coefficients.

Chaque orbitale p interagit avec une seule autre orbitale p, soit 3 interactions au total. Chaque OM s’exprime alors comme combinaison linéaire de deux OA, soit au total $3 \times 2 = 6$ coefficients.

Globalement il reste 4 interactions et 10 coefficients, le problème est bien simplifié par rapport aux 16 interactions et 64 coefficients de départ !

Application 14

Application 15

Application 16 La stabilisation de la liante issue de l’interaction entre $2p_x$ est plus faible que la stabilisation de la liante issue de l’interaction entre $2p_z$, le recouvrement latéral étant plus faible que le recouvrement axial. La liante issue de $2p_x$ est donc haute en énergie que celle issue de $2p_z$. Par un raisonnement analogue l’antiliante issue de $2p_x$ est plus basse en énergie que celle issue de $2p_z$.

Application 17 1 : σ_s ; 2 : π_x ; 3 : π_y^* ; 4 : π_y ; 5 : π_x^* ; 6 : σ_z^* ; 7 : σ_s^* ; 8 : σ_z

Application 18 Par définition une orbitale moléculaire non liante est concentrée sur un atome et ne permet donc pas d’expliquer la formation ou la rupture de liaisons. Le nombre d’électrons concernés n’intervient donc pas dans l’ordre de liaison.

Application 19 $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (3\sigma)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$
 $i = 2$

Application 20 Le modèle des orbitales moléculaires prévoit bien une liaison double pour le dioxygène.

