

Chapitre 7 – Théorie des orbitales moléculaires

Introduction

Au chapitre 3, nous avons décrit la structure des édifices moléculaires à l'aide de la théorie de Lewis et VSEPR. Cependant, ces modèles présentent des limites et ne permettent pas de tout expliquer.

Cas de l'éthène : on constate expérimentalement que l'éthène est une molécule plane. Cependant, la théorie VSEPR prévoit deux géométries possibles pour cette espèce :



Dans les deux cas, les deux carbones sont chacun dans un environnement trigonal plan, cependant seule la molécule de droite existe.

Cas du dioxygène : dans le formalisme de Lewis, le diazote et le dioxygène sont représentés de la façon suivante :

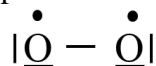


Cependant, cette représentation ne décrit pas l'observation expérimentale : le dioxygène est paramagnétique, propriété non décrite par la représentation de Lewis ci-dessus (mais le diazote est lui paramagnétique, ce qui est cohérent avec la représentation ci-dessus).

- Une espèce est dite **paramagnétique**, si elle ne possède pas d'aimantation spontanée mais qui, sous l'effet d'un champ magnétique, acquiert une aimantation orientée dans le même sens que le champ magnétique appliqué. Cette propriété se traduit par la présence d'un ou plusieurs électrons non appariés. La représentation de Lewis de O₂ montre que tous les électrons sont appariés (sous forme de doublets liants ou non liants)
- Une espèce est dite **diamagnétique** si elle ne possède pas d'aimantation spontanée, mais qui en présence d'un champ extérieur va générer un champ magnétique opposé à ce champ extérieur. Lorsque le champ n'est plus appliqué, l'aimantation disparaît. C'est le cas du diazote (tous les électrons sont appariés).

Remarque : le diamagnétisme est un phénomène qui apparaît dans toute matière atomique mais qui est masqué par le paramagnétisme (ou autres formes de magnétismes) lorsqu'ils existent.

Ainsi, dans le formalisme de Lewis, la bonne représentation de O₂ serait :



Nous allons voir dans ce chapitre la théorie des orbitales moléculaires, apportant une description plus complète de la liaison chimique et rendant compte des propriétés décrites ci-dessus.

Principe : nous avons vu qu'à partir de l'équation de Schrödinger, nous sommes capables de décrire l'état des atomes en explicitant leurs orbitales atomiques (en utilisant des approximations pour les atomes non hydrogénoïdes). On simplifie cette description d'orbitale atomique à travers un diagramme énergétique dans lequel les orbitales sont placées, et en représentant schématiquement la fonction d'onde décrivant l'orbitale. La théorie des orbitales moléculaires consiste à décrire les molécules : partant des OA de chaque atome constituant la molécule, on construit un diagramme d'orbitales moléculaires (OM) par combinaison des OA. Ces OM sont aussi décrites par une fonction d'onde qui peut être schématiquement représentée.

Historiquement, la théorie de Lewis a vu le jour en 1916 : on décrit les édifices atomiques en mettant les électrons par paires, et souvent par groupe de huit (règle de l'octet). On représente alors la liaison chimique par deux points entre les symboles des atomes, puis ces deux points sont devenus des traits. Cette méthode rencontra un grand succès grâce à sa simplicité.

Dans les années 1930, la théorie des orbitales moléculaires émerge : les électrons ne sont plus décrits par des points, mais par des fonctions d'ondes qui s'étendent sur tout l'espace. Ils ne sont pas spécifiquement localisés entre deux atomes : les électrons sont délocalisés.

Cette description complexe des édifices ne rencontre pas un succès immédiat, comparé à la description plus simple des structures de Lewis. Cependant grâce à cette théorie, le chimiste allemand Hückel réussit à prévoir si certains systèmes cycliques sont stables ou non, ce que la liaison de valence de Lewis ne parvient pas à faire. Cette théorie garde donc un intérêt et continue d'être explorée.

Le modèle de Lewis se développe et s'améliore : la délocalisation des électrons y est introduite grâce à la mésomérie et le concept de résonance.

Finalement, avec le développement de la mécanique quantique, la théorie des orbitales moléculaires devient un outil puissant permettant de décrire la liaison chimique et prédire la réactivité de certaines réactions. En parallèle, on continue d'utiliser la représentation de Lewis : cet outil permet de représenter simplement et de façon précise les molécules et de raisonner dessus. Ainsi, ces deux théories sont utilisées de façon complémentaire pour la description des systèmes.

I. Construction d'un diagramme d'orbitale moléculaire

1. Approximations et méthode CLOA

a) Approximation de Born-Oppenheimer et orbitale

Approximation de Born-Oppenheimer

Comme pour les atomes, pour décrire la molécule il nous faut chercher une fonction d'onde ψ décrivant l'état de la molécule : la répartition des électrons autour des noyaux. Pour une molécule, la fonction d'onde est régit par trois interactions :

-Attraction noyau-électrons ; - Répulsion électron-électron ; - Répulsion noyau-noyau

Pour simplifier la résolution, on se place dans l'approximation de **Born-Oppenheimer** (décrite au chapitre 1) : du fait de leur masse importante, on considère les noyaux comme fixe par rapport aux électrons. Bien que cela soit faux (les noyaux ne sont pas immobiles), cette approximation fournit des résultats très satisfaisant pour la description des électrons.

⇒ Les noyaux supposés fixes, la fonction d'onde ψ ne dépend plus que des coordonnées des électrons.

Approximation orbitale : la fonction d'onde ψ décrivant la molécule est le produit de fonctions d'ondes monoélectroniques appelées orbitales moléculaires (OM), habituellement notées φ_i .

$$\psi(1, \dots, i, \dots, N) = \prod_i \varphi_i(i)$$

Analogie avec l'atome : la fonction d'onde décrivant l'atome est un produit de fonction d'onde monoélectronique appelées orbitales atomiques.

C'est φ_i^2 qui représente la densité de probabilité de présence de l'électron i dans la molécule.

b) Méthode CLOA

Tout comme il y a une infinité d'orbitales atomiques, on devine facilement qu'il y a une infinité d'orbitales moléculaires pour une molécule donnée. Cependant nous n'avons pas besoin de toutes les décrire précisément. Les orbitales qui nous intéressent sont celles qui sont peuplées à l'état fondamental et celles non peuplées mais énergétiquement proches.

Une molécule est un assemblage d'atomes : il paraît judicieux de décrire les orbitales moléculaires à l'aide des orbitales atomiques. Ce raisonnement est d'autant plus pertinent pour les électrons de cœur des atomes, qui interviennent très peu dans l'établissement des liaisons chimiques et donc seront peu modifiés au sein d'une molécule.

Mathématiquement, il a été montré **qu'il faut utiliser autant d'orbitales atomiques qu'il y a d'orbitales moléculaires**. Chaque orbitale moléculaire s'écrit comme une somme pondérée d'orbitales atomiques :

$$\varphi_1 = a\chi_1 + b\chi_2 + c\chi_3$$

L'OM φ_1 est décrite par une combinaison linéaire des trois OA χ_1 , χ_2 et χ_3 . A chacune de ces OA est associée un coefficient a, b, c, qui représente le « poids » de l'OA.

On dit que l'orbitale moléculaire est une **combinaison linéaire d'orbitales atomiques (CLOA, noté LCOA en anglais)**

Remarque : le fait de n'utiliser que les OA qui nous intéressent (et non une infinité) pour décrire un nombre limité d'OM n'entraîne qu'une très faible erreur.

Etant donné que la réactivité d'une espèce est liée à ses électrons de valence, on se contentera en général de n'utiliser que les OA de valence pour construire les OM d'une molécule (les OA de cœur sont très peu modifiées lorsqu'on passe de l'OA à l'OM).

Exemple : l'atome d'oxygène ($Z=8$) a pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^4$. On n'utilisera que les OA 2s et 2p pour décrire des OM à partir de cet atome (par exemple les OM de O_2).

c) Critère énergétique d'interaction

On considère le dioxygène O_2 constitué d'un atome O_A et d'un atome O_B . Les orbitales à prendre en compte pour construire le diagramme d'OM sont celles de valence :

- $2s_A$, $2p_{xA}$, $2p_{yA}$, $2p_{zA}$ pour l'atome O_A .
- $2s_B$, $2p_{xB}$, $2p_{yB}$, $2p_{zB}$ pour l'atome O_B .

Dans la théorie CLOA, les orbitales atomiques d'un même atome n'interagissent pas entre elles. Ainsi, l'OA $2s_A$ de l'atome OA peut a priori faire les interactions suivantes :

$$-2s_A \leftrightarrow 2s_B \quad -2s_A \leftrightarrow 2p_{xB} \quad -2s_A \leftrightarrow 2p_{yB} \quad -2s_A \leftrightarrow 2p_{zB}$$

Les trois orbitales $2p_B$ ont une énergie de -15,9 eV, l'orbitale $2s_A$ a une énergie de -32,4 eV. Cet écart énergétique est important. Il a été montré que **deux orbitales atomiques interagissent d'autant plus que leur écart énergétique est faible**. Dans le cas d'un écart énergétique important (> 15 eV), on néglige l'interaction entre les deux orbitales.

Pour le dioxygène, on néglige les interactions entre les orbitales s et les p. Ainsi, $2s_A$ ne va interagir qu'avec $2s_B$. Cette interaction va former deux orbitales moléculaires :

$$\varphi_{s1} = c_{1A}2s_A + c_{1B}2s_B$$

$$\varphi_{s2} = c_{2A}2s_A + c_{2B}2s_B$$

Notation des coefficients : c_{1B} le chiffre 1 indique le numéro de l'OM tandis que la lettre B réfère à l'OA B.

2. Recouvrement entre orbitales atomiques

Nous avons effectué une première simplification en négligeant les interactions d'OA trop éloignées en énergie.

Toujours sur l'exemple d' O_2 , les orbitales p ayant la même énergie, on va à priori faire interagir les trois orbitales $2p_A$ avec les trois orbitales $2p_B$ donnant au total 12 orbitales moléculaires. (l'OA $2p_{xA}$ réagit avec les 3 OA $2p_B$ formant 4 OM et ainsi de suite). Ce résultat peut être simplifié en s'intéressant au **recouvrement** entre orbitales atomiques.

Le recouvrement de deux orbitales est une grandeur définie par l'intégrale

$$S = \iiint_{\text{espace}} \chi_1 \chi_2 dv$$

avec χ_i des orbitales atomiques.

Quand il existe au moins un élément de symétrie moléculaire tel que l'une des orbitales soit symétrique et l'autre antisymétrique (i.e. change de signe) par rapport à cet élément, le recouvrement est nul.

On peut montrer que les OM obtenues à partir de l'interaction de deux OA de recouvrement nul sont identiques en forme et en énergie aux OA de départ.

Dans la théorie CLOA, si l'on écrit :

$$\varphi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$$

Un recouvrement nul entre χ_1 et χ_2 se traduit par :

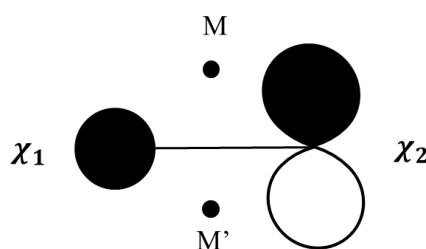
$$\varphi_1 = \chi_1 \text{ (} c_1 = 1 \text{ et } c_2 = 0, \text{ l'OM } \varphi_1 \text{ est l'OA } \chi_1 \text{)}$$

$$\varphi_2 = \chi_2 \text{ (} c_1 = 0 \text{ et } c_2 = 1, \text{ l'OM } \varphi_2 \text{ est l'OA } \chi_2 \text{)}$$

\Rightarrow **Il n'y a pas d'interaction entre deux OA de recouvrement nul.**

Remarque : les démonstrations de l'expression du recouvrement S et du résultat énoncé dans l'encadré ci-dessus demandent d'introduire plusieurs notions qui sont devenues hors-programme et prennent assez de temps. On se contentera de l'énoncé de l'encadré ci-dessus.

Exemple de recouvrement nul :

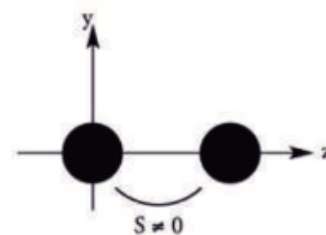


Au point M, les fonctions étant de même signe, leur produit $\chi_1\chi_2$ est positif. En M', symétrique de M, les fonctions étant de signe contraire, le même produit prend la valeur opposée. Les éléments différentiels $\chi_1\chi_2$ s'annulent donc deux à deux et l'intégrale S est nulle.

Convention : ici, on considère l'axe z comme l'axe reliant les deux noyaux de la molécule diatomique étudiée.

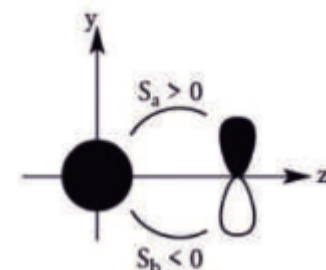
Recouvrement entre orbitales s

Le recouvrement est non nul car tous les lobes sont positifs.



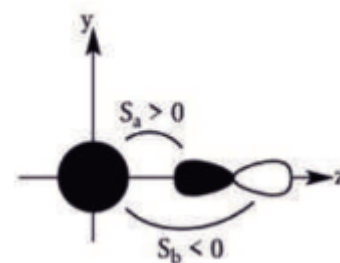
Recouvrement entre orbitales s et p_y ; s et p_x

Le recouvrement S_a est positif, le recouvrement S_b est négatif. S_a et S_b sont égaux en valeur absolue. Le recouvrement total est nul. Dans notre convention, ce raisonnement est valable pour l'interaction entre s et p_x .



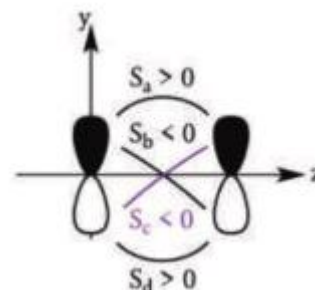
Recouvrement entre orbitales s et p_z

Le recouvrement S_a est positif, S_b négatif. Du fait de l'orientation de l'orbitale, le recouvrement global est positif car $S_a > S_b$ du fait des distances mises en jeu (le recouvrement dépend de la distance).



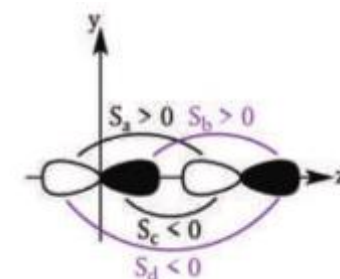
Recouvrement entre orbitales p_y - p_y et p_x - p_x

Les recouvrements négatifs S_b et S_c (identiques) sont plus faibles en valeurs absolues que les recouvrements positifs S_a et S_d (identiques) du fait de la distance. Le recouvrement total est positif. Dans notre convention, ce raisonnement est valable pour les orbitales p_y - p_y et p_x - p_x .



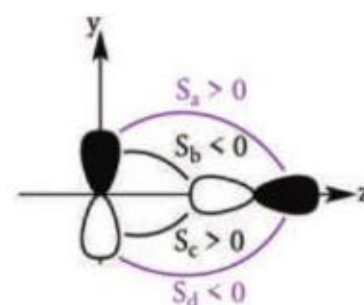
Recouvrement entre orbitales p_z - p_z

La disposition dans l'espace n'est pas la même que le cas précédent, mais la conclusion est la même. Les recouvrements négatifs S_c et S_d ne compensent pas les recouvrements positifs S_a et S_b .

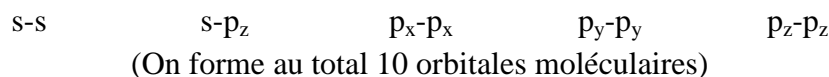


Recouvrement entre orbitales p_i et p_j

Les orbitales atomiques de mêmes types présentent un recouvrement non nuls (s - s , p_i - p_i). Cependant, le recouvrement entre une orbitale p_i et une p_j est nul (exemple avec p_y - p_z).



Conclusion : dans le cas de O_2 , avec l'axe de la liaison placé selon l'axe z, les interactions possibles sont :



3. Diagramme de H_2

On étudie le cas simple de H_2 : chaque atome a pour configuration électronique $1s^1$.

On a au total 2 OA qui vont former 2 OM.

Des calculs permettent de déterminer l'expression de la 1^{ère} OM (avec S le recouvrement) :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} 1s_A + \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} 1s_B$$

Comment représenter cette orbitale moléculaire ?

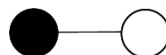
- La représentation conventionnelle de l'OM est une combinaison de la représentation des OA la décrivant (donc ici 2 orbitales s).
- Les 2 coefficients ont la même valeur absolue : les 2 lobes de l'OM sont de taille identique.
- Les 2 coefficients ont le même signe : les deux lobes sont hachurés de la même façon



La deuxième OM a pour expression :

$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} 1s_A - \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} 1s_B$$

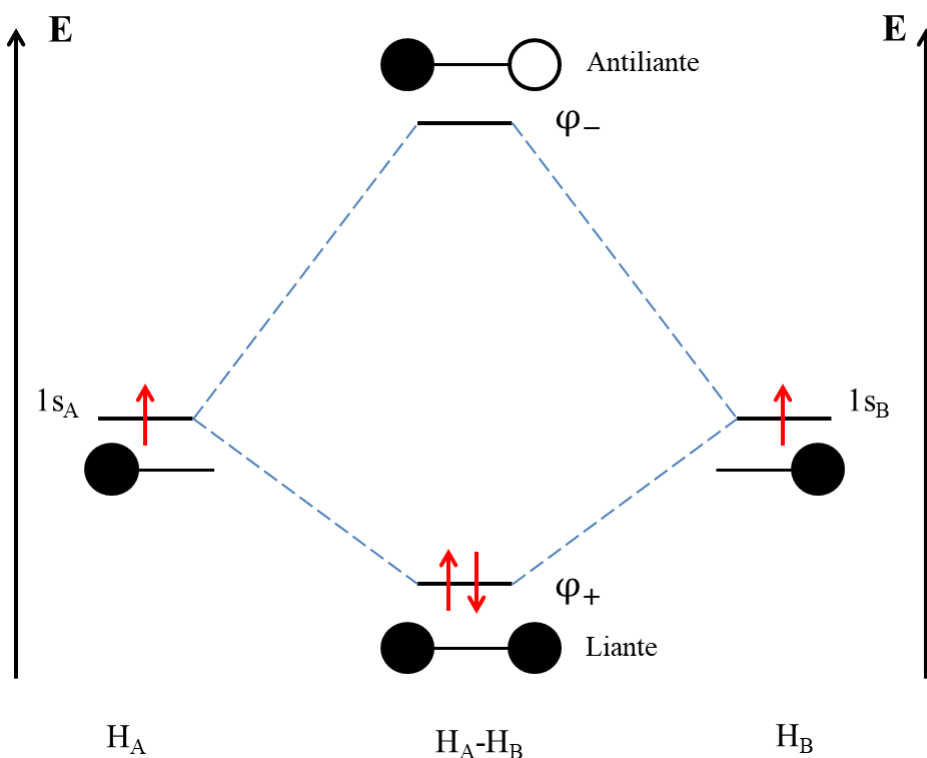
Les deux coefficients ont la même valeur absolue mais sont de signe différent. La représentation de cette orbitale est la suivante :



Pour l'OM φ_+ , les 2 lobes sont de même signe : le recouvrement est **favorable**. L'orbitale moléculaire est qualifiée de **liante**. Ce recouvrement est favorable du point de vue énergétique : l'énergie de l'OM sera inférieure à celle de $1s_A$ et $1s_B$.

Pour l'OM φ_- , les 2 lobes sont de signe opposé : le recouvrement est **défavorable**. L'orbitale moléculaire est qualifiée de **d'antiliante**. Ce recouvrement est défavorable du point de vue énergétique : l'énergie de l'OM sera supérieure à celle de $1s_A$ et $1s_B$.

Le diagramme d'orbitales moléculaire de H_2 a l'allure suivante :



Le diagramme est rempli avec 2 électrons (1 de chaque atome d'hydrogène). Le remplissage du diagramme suit les mêmes règles que les diagrammes d'OA : règles de Hund, Klechkowski et principe de Pauli.

Configuration électronique : la configuration électronique de H_2 est $\phi_+^2 \phi_-^0$

Ecart énergétique : l'écart énergétique entre l'OM liante et les OA de départ (ϕ_+ et $1s$) est inférieur à l'écart énergétique entre l'OM antiliante et les OA de départ : $|\Delta E(\phi_+ - 1s)| < |\Delta E(\phi_- - 1s)|$

Indice de liaison - on définit l'indice de liaison i (ou ordre de liaison) :

$$i = \frac{n_{liants} - n_{antiliants}}{2}$$

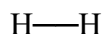
avec n_{liants} (resp. $n_{antiliants}$) le nombre d'électrons dans les orbitales liantes (resp. antiliantes).

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

Strucure de Lewis : l'indice de liaison de H_2 vaut donc 1 :

$$i = \frac{2 - 0}{1} = 1$$

Il y a donc une liaison entre les deux atomes d'hydrogène. Ceci est en accord avec la représentation de Lewis de H_2 :



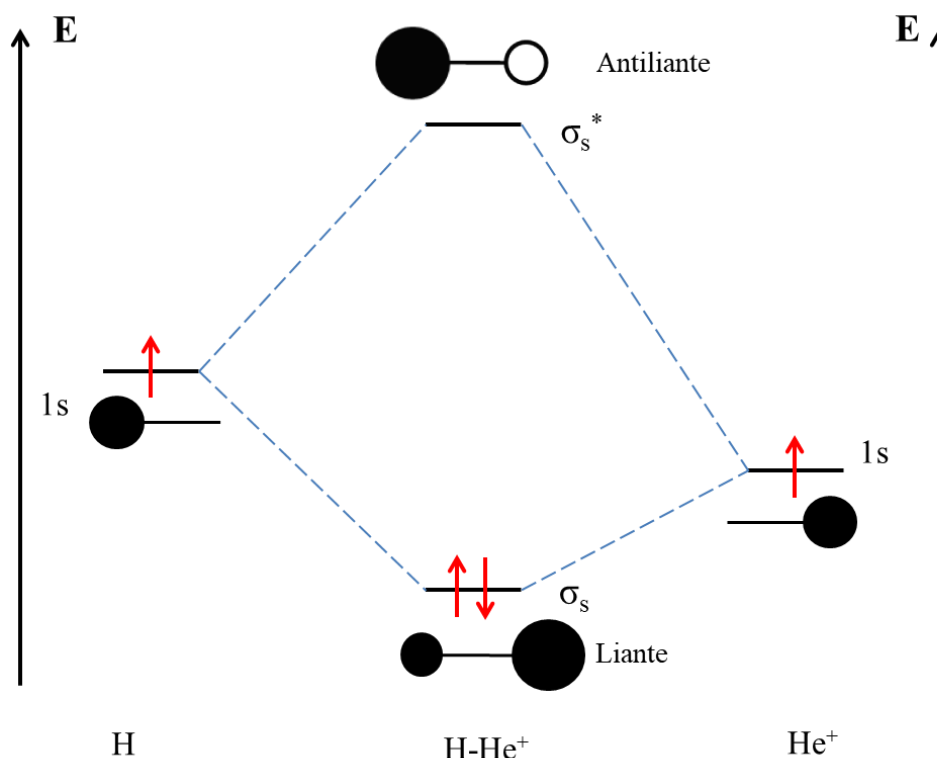
Cas de H_2^* : si l'on excite la molécule de H_2 et qu'un électron passe de l'OM ϕ_+ à ϕ_- alors l'indice de liaison devient nul. La molécule se dissocie pour reformer deux atomes d'hydrogène.

(L'énergie du système H_2^* est supérieur à celle du système où chaque atome est séparé. Cela se voit assez simplement sur le diagramme d'OM).

II. Les molécules diatomiques

1. Influence de l'électronégativité : cas de HHe

Un cas simple de molécule diatomique hétéronucléaire est celui de HHe^+ . Son diagramme d'OM est le suivant :



Analyse du diagramme :

L'hélium est plus électronégatif que l'hydrogène. Son orbitale $1s$ est plus basse en énergie.

L'orbitale liante σ_s est plus proche en énergie d' He^+ que de H : le lobe associé à He^+ est de taille plus importante. Ce résultat, qui se démontre par le calcul, peut être interprété grâce à l'électronégativité : He étant plus électronégatif que H, il attire plus les électrons. Sa contribution dans l'orbitale liante est plus importante.

A l'inverse, l'orbitale antiliante est plus proche en énergie de l'orbitale atomique $1s$ de H : cette OA a une contribution plus importante dans l'orbitale moléculaire σ_s^* , ce qui se traduit par un lobe de taille plus importante.

Remarque : la nomenclature σ_s et σ_s^* des OM est détaillée plus loin.

2. Molécules hétéronucléaires de type HA : diagrammes et propriétés

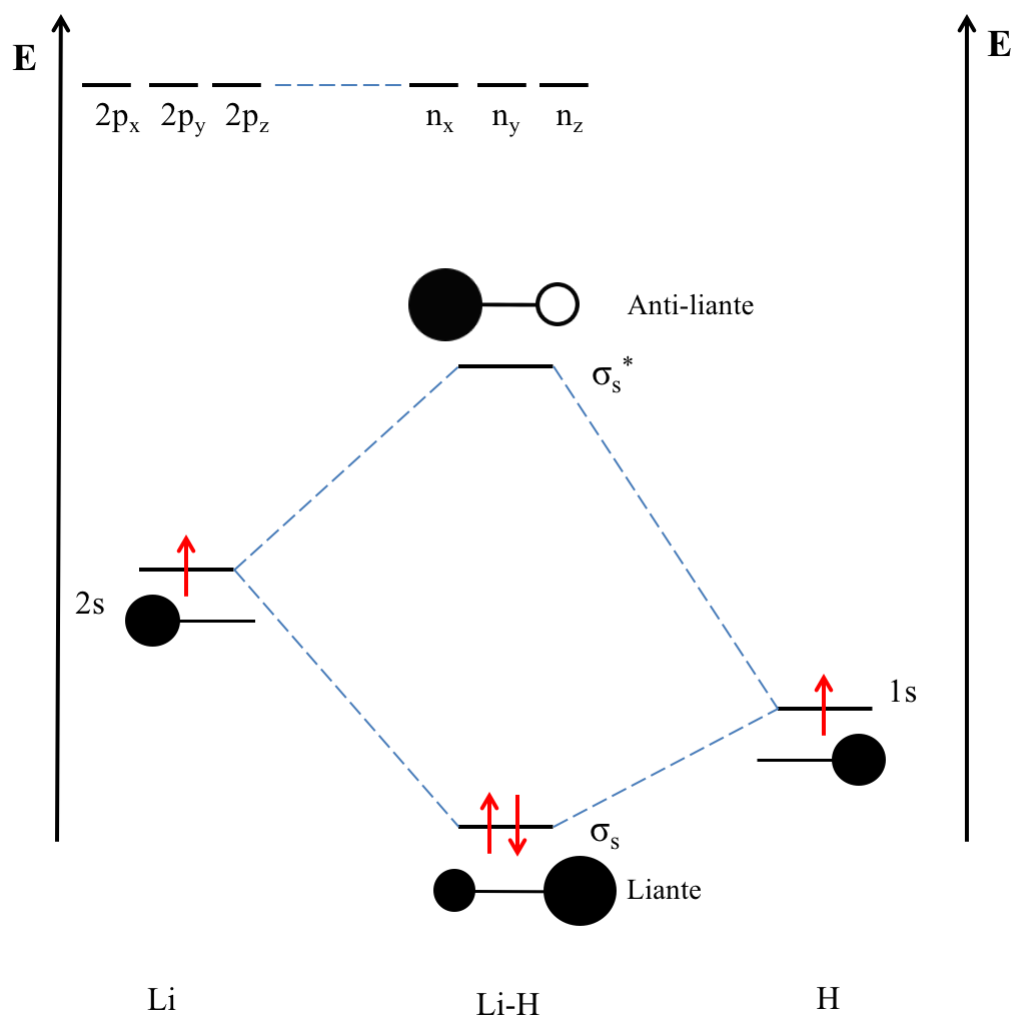
Etude de LiH

Les OA de valence à considérer sont la $1s$ pour H et les $2s$, $2p$ pour Li. L'OA $1s$ de Li est basse en énergie, on ne la prend pas en compte dans le diagramme (car reste inchangée, n'interagit pas avec $1s$ de H).

On prend z comme axe de liaison. Alors d'après ce qu'on a vu partie I.2 ; parmi les OA $2p$, seule l'OA $2p_z$ de Li peut interagir avec l'OA $1s$ de H ; les autres OA $2p$ ayant un recouvrement nul avec la $1s$ de H. Cependant, l'écart en énergie entre la $2p_z$ de Li et la $1s$ de H étant élevé, on ne considère pas cette interaction (ce n'est pas un fait à savoir, si les écarts énergétiques sont à prendre en compte dans un diagramme, l'énoncé vous guidera).

Les seules interactions sont donc la $2s$ de Li avec la $1s$ de H. Les $2p$ n'interagissant pas, elles restent inchangées lorsqu'on passe des OA de l'atome Li aux OM de LiH.

Le diagramme d'orbitales moléculaires a donc l'allure suivante :



La configuration électronique est σ_s^2 , et l'indice de liaison vaut 1, en accord avec la formule de Lewis :



Les deux électrons de la molécule sont dans l'orbitale σ_s , avec une localisation des électrons plus importante sur H, donc un doublet liant plus proche de H. Cela est en accord avec la polarisation de la liaison : la charge δ^+ est sur Li, δ^- est sur H. C'est en accord avec le pKa de LiH : 35 (le H est basique).

Etude de HF

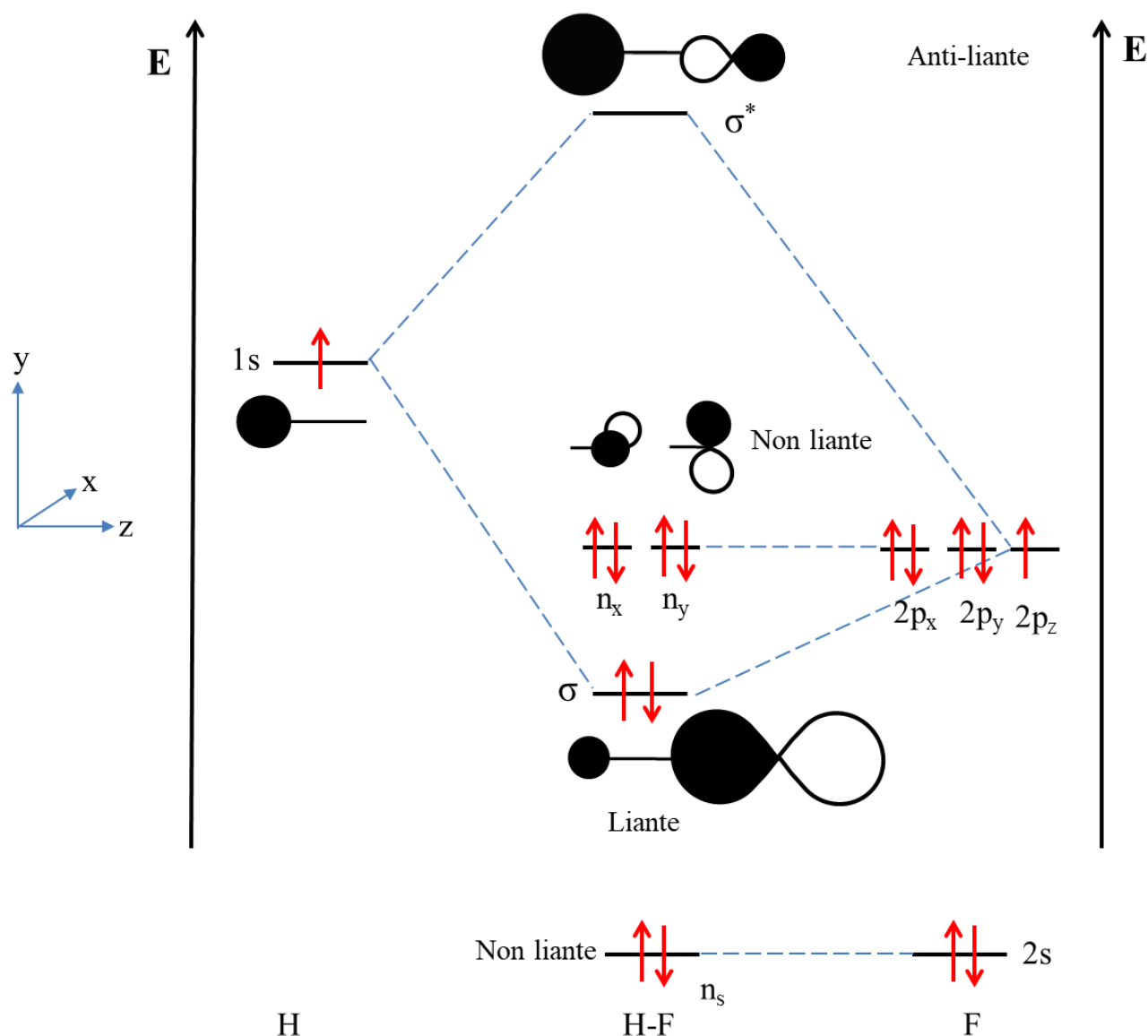
La configuration électronique de F est $1s^2 2s^2 2p^5$. Les énergies des OA de valence sont les suivantes :

$E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}$, $E_{2s}(\text{F}) = -42,8 \text{ eV}$; $E_{2p}(\text{F}) = -19,9 \text{ eV}$. Les OA du fluor sont très basses en énergie dû à sa forte électronégativité.

L'OA 2s est trop basse en énergie pour interagir avec l'OA 1s de H. On considère donc l'interaction entre les 2p de F et la 1s de H.

Là encore, en définissant l'axe z comme l'axe de liaison, la seule interaction où le recouvrement est non nul est l'interaction entre la 1s de H et la $2p_z$ de F.

Le diagramme a donc l'allure suivante :

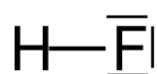


Remarque : il est important d'indiquer un repère avec l'orientation des axes, lorsque les directions ne sont pas équivalentes. Ici étant donné que l'on fait interagir la p_z avec la s , il faut donc préciser la direction de l'axe z , ainsi que des autres axes pour représenter notamment la p_x et la p_y .

La configuration électronique est $n_s^2 \sigma^2 n_x^2 n_y^2$

Les OA $2s$, $2p_x$, $2p_y$ n'interagissent pas avec des OA de H : elles donnent des OM qui sont identiques aux OA (en forme et en énergie). Ces OM sont dites **non liantes** car elles ne participent pas à la liaison, **on leur attribue la notation n**. Il y a au total 3 OM non liantes, issues de 3 OA du fluor, qui se traduisent donc par trois doublets non liants sur la formule de Lewis.

L'indice de liaison vaut 1. D'après ce diagramme, on a donc 1 doublet liant entre H et F, et trois doublets non liants sur F. On retrouve donc la formule de Lewis :



L'OM liante σ a deux électrons et est plus proche de F en énergie : les électrons du doublet liant sont plus répartis sur l'atome de Fluor, ce qui est à mettre en lien avec l'électronégativité de F élevée, la polarisation de la liaison (charge δ^+ sur H, δ^- sur F), et le pK_a de la molécule : 3,1 (H acide).

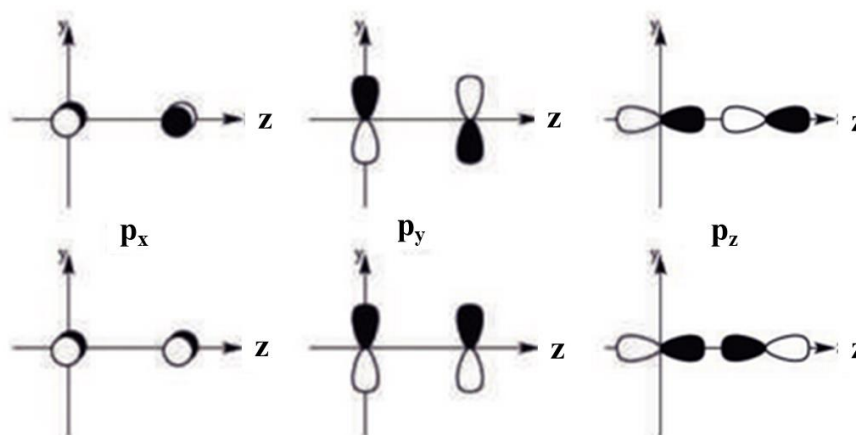
3. Molécules homonucléaires : cas de O_2 et N_2

On va maintenant construire des diagrammes plus complexes, où les orbitales p de chaque atome interviennent. Nous connaissons déjà les interactions entre orbitales pour O_2 et N_2 , nous les avons étudiées dans la parties I.2. : on considère les interactions $2s-2s$, $2p_x-2p_x$, $2p_y-2p_y$, $2p_z-2p_z$, $2s-2p_z$ (avec z l'axe de la liaison).

Il nous faut connaître le placement relatif en énergie des orbitales moléculaires issues de ces interactions. Pour faire ça sans calcul, il faut avoir en tête les deux principes suivants :

- L'écart énergétique entre les OM est d'autant plus grand que l'écart énergétique entre 2 OA est faible
- L'écart énergétique entre 2 OM est d'autant plus grand que le recouvrement entre OA est important.

Pour ce deuxième point, il faut comparer les recouvrements entre orbitales. On voit assez facilement sur la figure ci-dessous que le recouvrement est plus important si les lobes pointent l'un vers l'autre.



Le recouvrement entre les orbitales p_z est **axial**, il est plus important que celui entre les orbitales p_x et p_y qui est **latéral**. Les OM liantes issues des p_x et p_y sont moins stabilisées que celle issue des p_z . De même, les OM antiliantes issues des p_x et p_y sont moins déstabilisées que celle issue des p_z .

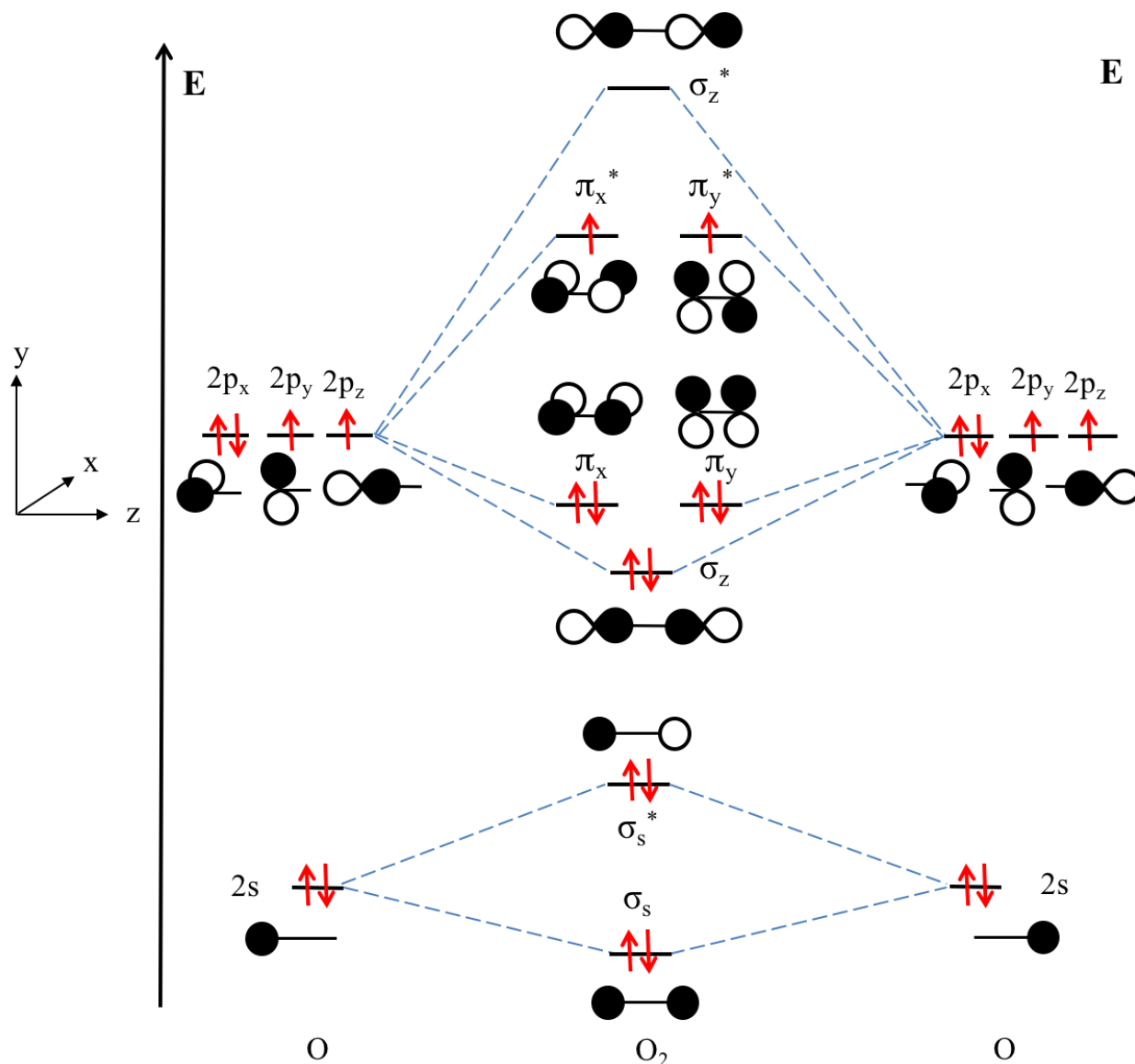
Nomenclature des orbitales : on attribue une certaine notation aux OM référant aux propriétés de l'orbitale.

- Les OM issues des interactions entre OA s ou p_z présentent une symétrie de révolution autour de l'axe de liaison : on nomme ces OM σ . Ces OM représentent des liaisons σ .
- Les OM issues des OA p_x et p_y possèdent un plan nodal (plan où la densité de probabilité de présence de l'électron est nul) contenant l'axe de liaison. Ces orbitales sont notées π ; elles représentent les doubles liaisons, triples liaisons.
- On réfère aux OM antiliantes de la même façon, mais en ajoutant un astérisque : σ^* ou π^* .
- Si il y a plusieurs OM σ ou π , alors on ajoute en indice une lettre référant aux OA ayant produites l'OM (par exemple σ_s , σ_z , π_x)

Nous avons déjà abordé la notion de liaison σ , π et n dans le chapitre 3 partie I.1.

Diagramme non corrélé : cas de O₂

L'écart énergétique entre la 2s et la 2p_z (supérieur à 15 eV) est suffisamment important pour négliger l'interaction entre ces deux orbitales.



La configuration électronique du dioxygène (dans son état fondamental) s'écrit :

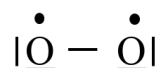
$$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^1(\pi_y^*)^1(\sigma_z^*)^0$$

L'indice de liaison vaut :

$$i = \frac{8 - 4}{2} = 2$$

On remarque qu'il y a deux électrons non appariés qui sont présents dans les orbitales π_x^* et π_y^* . Cela est en accord avec ce qui est observé expérimentalement : O₂ peut s'aimanter en présence d'un champ magnétique, cette molécule est **paramagnétique** (cf introduction).

Si l'on souhaite représenter O₂ dans le formalisme de Lewis, en respectant le caractère paramagnétique de O₂ (donc 2 électrons non appariés), la règle de l'octet et la charge neutre de la molécule, on obtient :



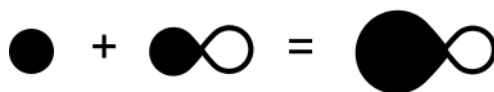
Remarque 1 : Le diagramme de F₂ (ou Ne₂) aurait exactement la même allure que celui représenté ci-dessus.

Remarque 2 : sur le diagramme, j'ai placé les électrons appariés de la 2p dans la 2p_x, mais on peut les mettre dans la 2p_y ou 2p_z ça ne change rien ils ont la même probabilité de présence dans chacune de ces orbitales).

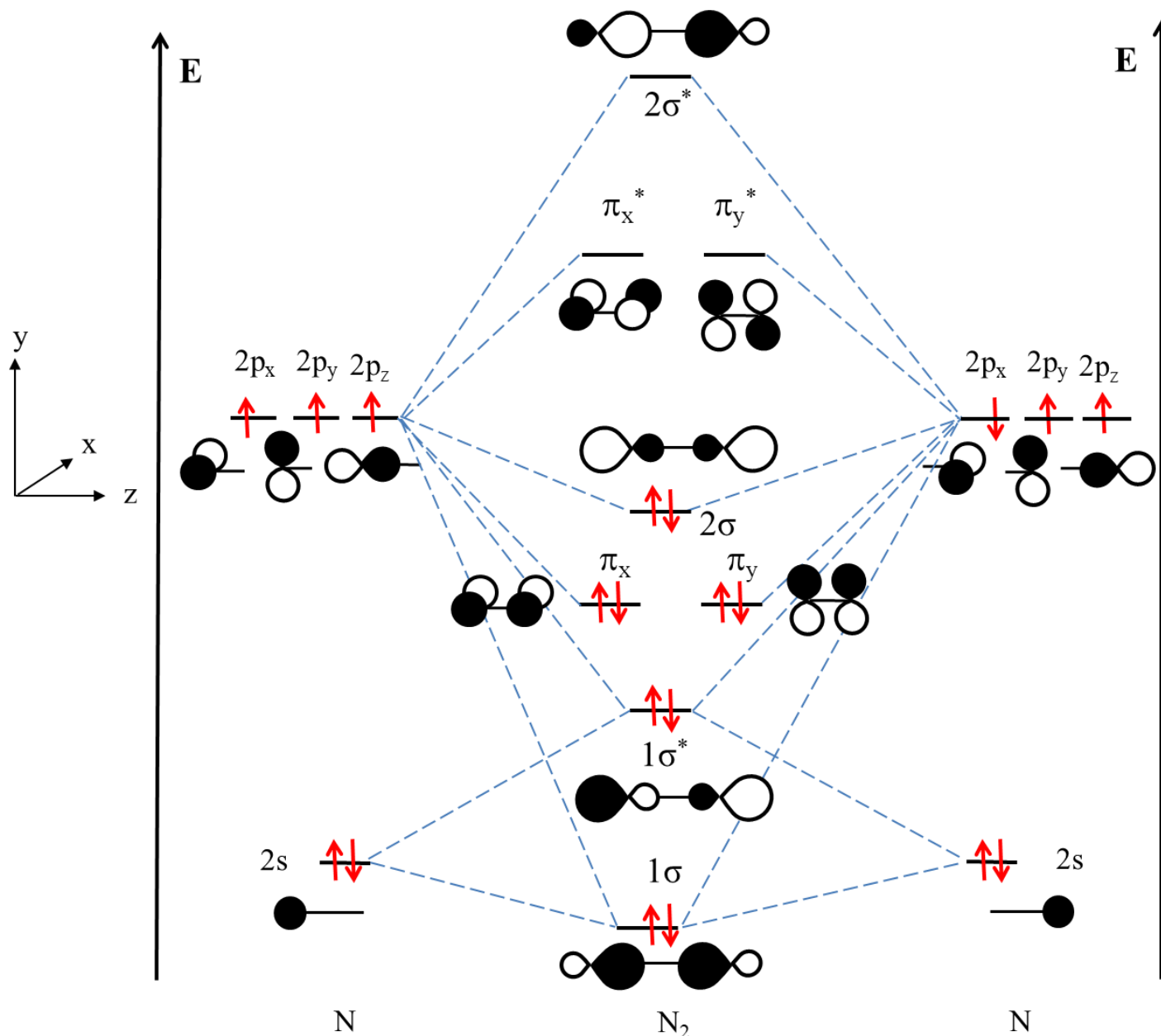
Diagramme corrélé : cas de N₂

Pour les éléments de la 2^{ème} période situé à gauche de l'oxygène, l'écart énergétique entre les OA 2s et 2p n'est pas suffisamment important pour négliger l'interaction entre la 2s et la 2p_z. Il y aura donc une interaction à 4 OA (2s_A 2p_{z,A} avec 2s_B 2p_{z,B}) donnant 4 OM.

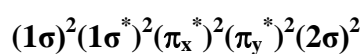
L'interaction entre une orbitale s et une orbitale p_z a l'allure suivante :



Le diagramme de N₂ est donc :



La configuration électronique est donc :



L'indice de liaison vaut 3 ((8-2)/2), ce qui est compatible avec la structure de Lewis du diazote, où les deux azotes sont liés par 3 doublets liants.

Ce diagramme est dit **corrélé** : on prend en compte les interactions s-p.

La construction complète d'un tel diagramme n'est pas à votre programme, néanmoins vous pouvez en rencontrer. On peut vous demander de remplir un tel diagramme (avec les électrons), nommer les orbitales (dire si c'est σ , n , π , liant, antiliant, non liant) et faire le lien avec les propriétés de la molécule (par exemple lien entre la formule de Lewis et le diagramme).

4. Molécules hétéronucléaires de type AB

Des cas typiques de diagrammes de molécules AB que l'on peut vous demander d'étudier sont CO ou CN. La construction de tels diagrammes de façon qualitative est difficile. Vous pouvez être amené à les rencontrer aux écrits, l'exercice sera alors guidé s'il faut construire le diagramme, ou alors le diagramme vous sera donné et vous devrez travailler dessus.

Vous trouverez en TD l'étude de tels diagrammes.

III. Les molécules complexes

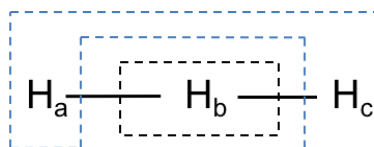
1. Méthode des fragments : construction de H_3

Pour une molécule possédant plus de 2 atomes, le principe repose toujours sur la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques. Pour faciliter la construction des diagrammes, on utilise la méthode des fragments : on fragmente la molécule en édifice plus simples (on se ramène à des édifices diatomiques en général), puis on construit le diagramme d'orbitales moléculaires de chaque fragment. On construit ensuite le diagramme d'OM de la molécule par interaction des diagrammes d'OM des fragments.

On illustre ce principe sur la molécule complexe la plus simple : H_3 .

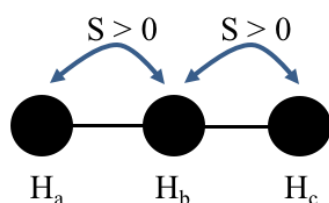
En pratique, cette méthode marche très bien sur les molécules présentant une symétrie. Ainsi, pour la molécule H_3 , on réalise deux fragments :

- Le fragment H_a-H_c : le choix de ce fragment réside dans la symétrie de ces deux atomes par rapport à H_b
- Le fragment H_b

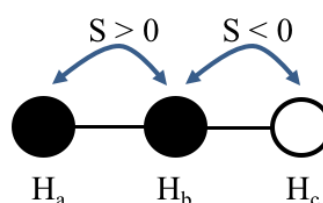


Le fragment H_a-H_c est similaire à H_2 (voir partie I.3.) mais avec une longueur de liaison élevée. Cette distance élevée entre les deux atomes entraîne un recouvrement faible entre les OA $1s_a$ et $1s_c$. L'écart énergétique entre ces OA et les OM résultantes sera donc très faible.

On regarde ensuite l'interaction entre les 2 OM du fragment H_a-H_c et l'OA de H_b . On raisonne pour cela sur le recouvrement. En nommant σ_{H_2} l'OM liante et $\sigma_{H_2}^*$ l'OM antiliante du fragment H_a-H_c , on a :



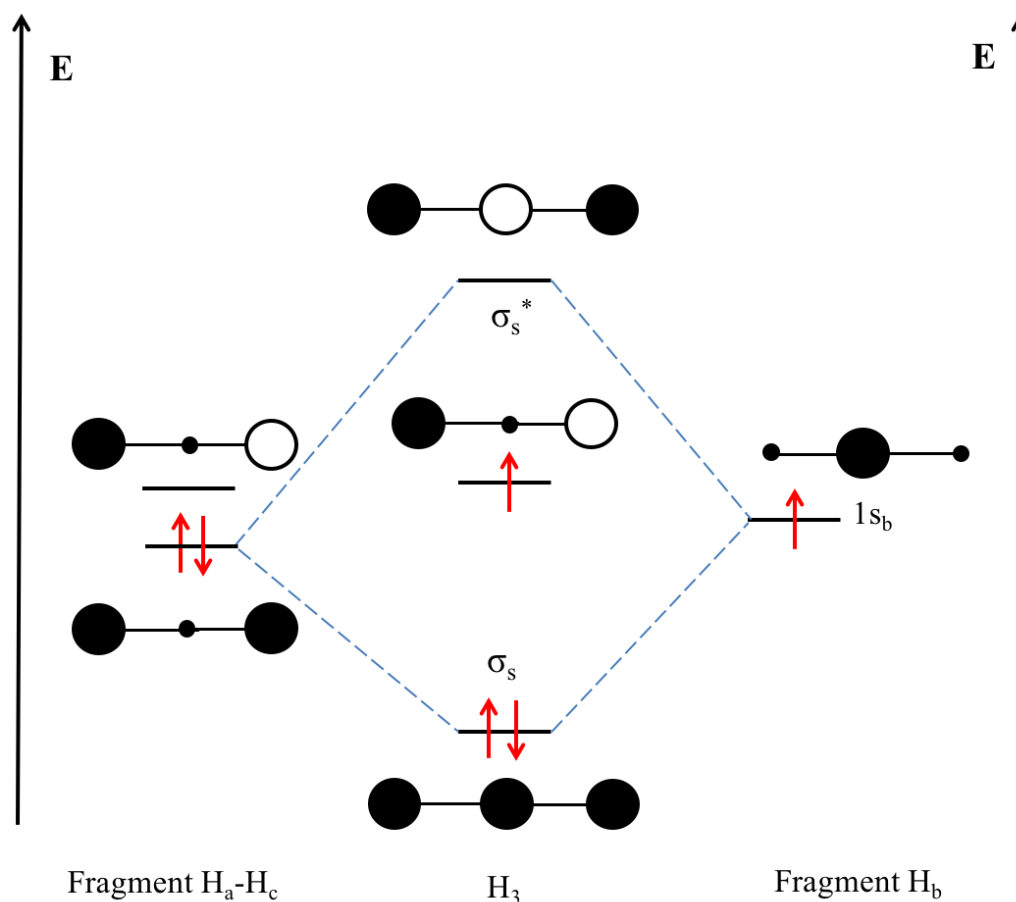
Interaction $\sigma_{H_2}/1s_b$
Recouvrement non nul



Interaction $\sigma_{H_2}^*/1s_b$
Recouvrement nul

Finalement, pour construire le diagramme de H_3 on ne considèrera que l'interaction entre l'OM σ_{H_2} et l'OA $1s_b$; l'OM $\sigma_{H_2}^*$ n'interagissant pas car de recouvrement nul avec $1s_b$.

Le diagramme d'OM de H_3 est donc :



-L'OM σ_s est liante. Elle ne présente aucune surface nodale.

-L'OM σ_s^* est antiliante. Elle présente deux plans nodaux.

-L'OM $\sigma_{H_2}^*$ est quasi non liante car le recouvrement entre H_a et H_c est petit (car atomes éloignées) et que son énergie est proche de la $1s$. Elle présente une surface nodale.

Remarque 1 : on ne discute pas ici sur la taille des lobes sur les différents H car les niveaux d'énergies de départ sont tous très proches, les lobes sont donc de tailles similaires

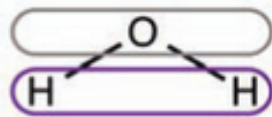
Remarque 2 : l'énergie des OM augmente avec le nombre de surfaces nodales.

2. Diagramme de H_2O

Le diagramme d'OM de l'eau est un cas classique d'étude. On va donc l'étudier ici. Les diagrammes de l'ammoniac NH_3 et de l'éthène C_2H_4 sont également des cas classiques, ils sont abordés en TD.

La molécule d'eau a une géométrie coudée, et présente un plan de symétrie. On tient compte de ce plan de symétrie dans le choix des fragments :

- Un fragment constitué des deux atomes d'hydrogène
- Un fragment constitué de l'atome d'oxygène



Le fragment H_2 donne deux orbitales : σ_{H_2} qui est liante, et $\sigma_{H_2}^*$ qui est antiliante. Là encore, la distance entre les deux hydrogènes est plus élevée que dans le cas d'une vraie molécule H_2 : le recouvrement est faible, donc l'écart énergétique entre les deux OM σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ est faible.

L'allure du diagramme est donnée ci-dessous. Le nom des orbitales moléculaires est en réalité plus complexe que 1σ , 2σ etc... J'ai cependant choisi de les nommer ainsi pour que l'on puisse voir le lien entre les orbitales liantes et leurs antiliantes.

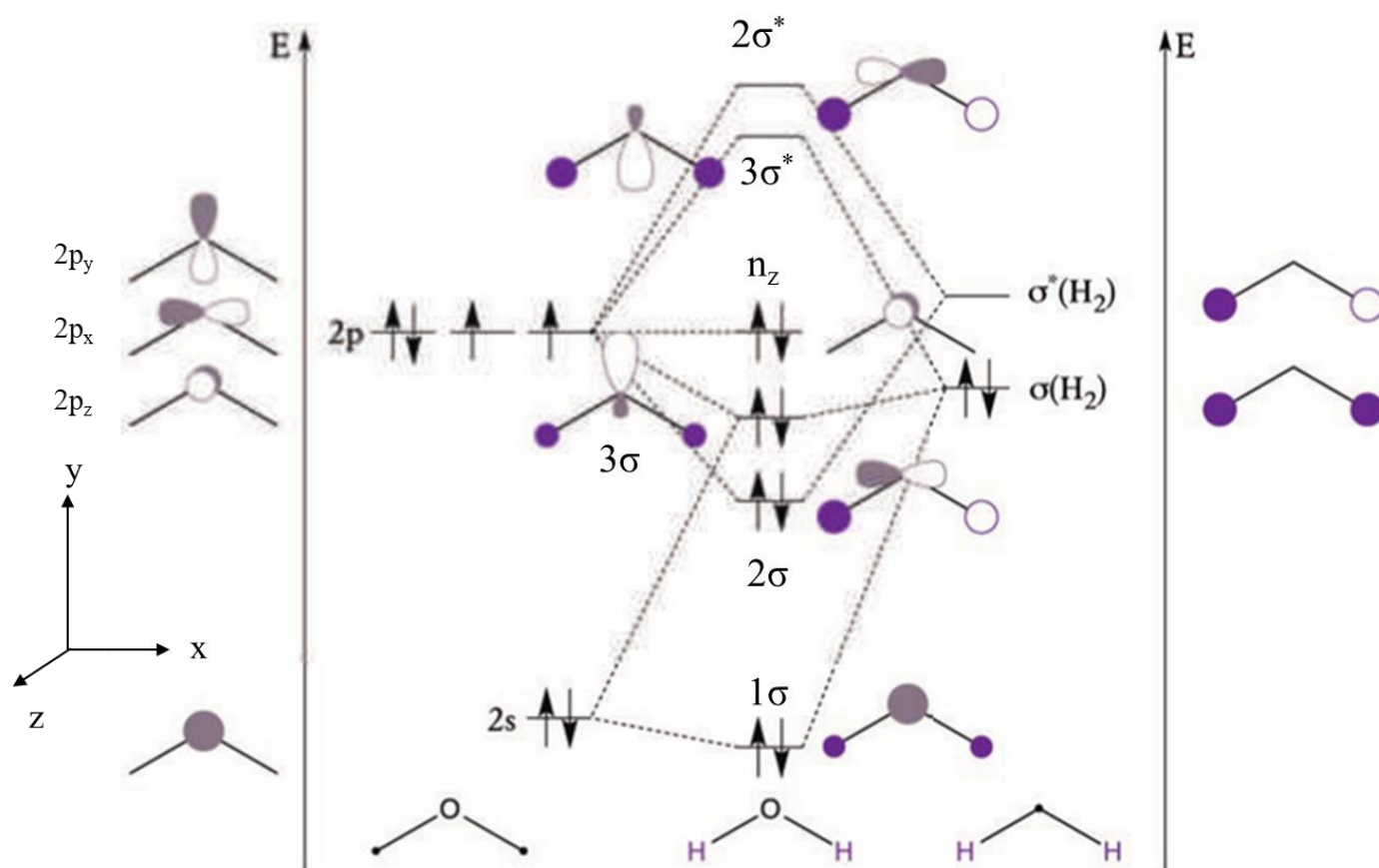
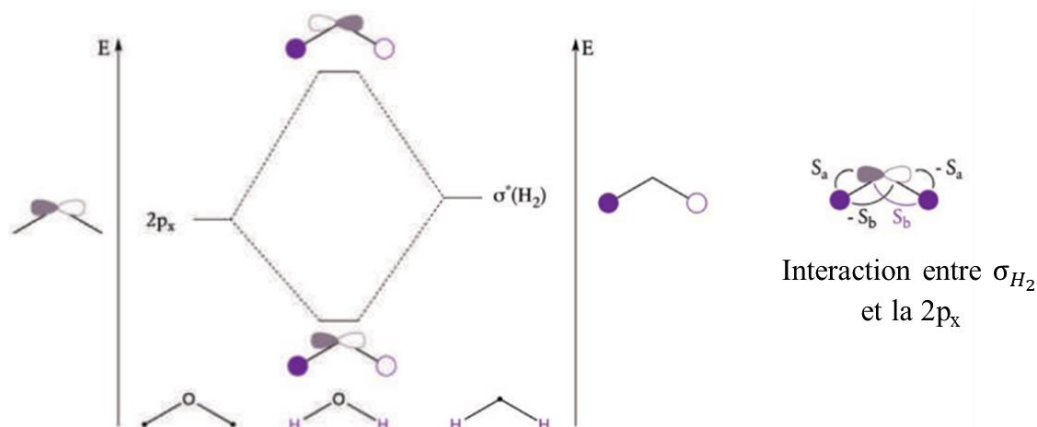


Figure issue du livre de Ribeyre. Tout-en-un PC*PC*

Il est bien plus judicieux d'utiliser comme fragment H_2 et O plutôt que HO et H : on minimise ainsi le nombre d'orbitales moléculaires qui interagissent et on facilite donc la construction (construire un fragment H_2 est relativement simple).

Analyse du diagramme :

- L'orbitale $2s$ de l'oxygène présente un recouvrement non nul avec σ_{H_2} mais nul avec $\sigma_{H_2}^*$. L'orbitale $2s$ intervient ainsi dans 2 orbitales moléculaires : la 1σ et la 3σ .
- La $2p_z$ de l'oxygène présente un recouvrement nul avec σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$. Elle n'interagit pas et donne une OM non liante n_z .
- L'orbitale $2p_y$ présente un recouvrement nul avec $\sigma_{H_2}^*$, et non nul avec σ_{H_2} .
- L'orbitale $2p_x$ présente un recouvrement nul avec σ_{H_2} , mais non nul avec $\sigma_{H_2}^*$. Cette interaction est représentée dans le diagramme ci-dessous



La construction de diagrammes complexes comme H₂O n'est pas au programme. Il faut en revanche être capable d'analyser un diagramme d'OM d'une molécule complexe : justifier les interactions possibles entre fragments (en raisonnant sur le recouvrement et l'écart énergétique), donner le caractère liant, non liant, antiliants des OM etc.

Vous pouvez également être amené à rencontrer des surfaces d'isodensité électronique. C'est une représentation plus fidèle de l'orbitale atomique ou orbitale moléculaire. Voici les surfaces d'isodensité de H₂O par ordre d'énergie croissant.

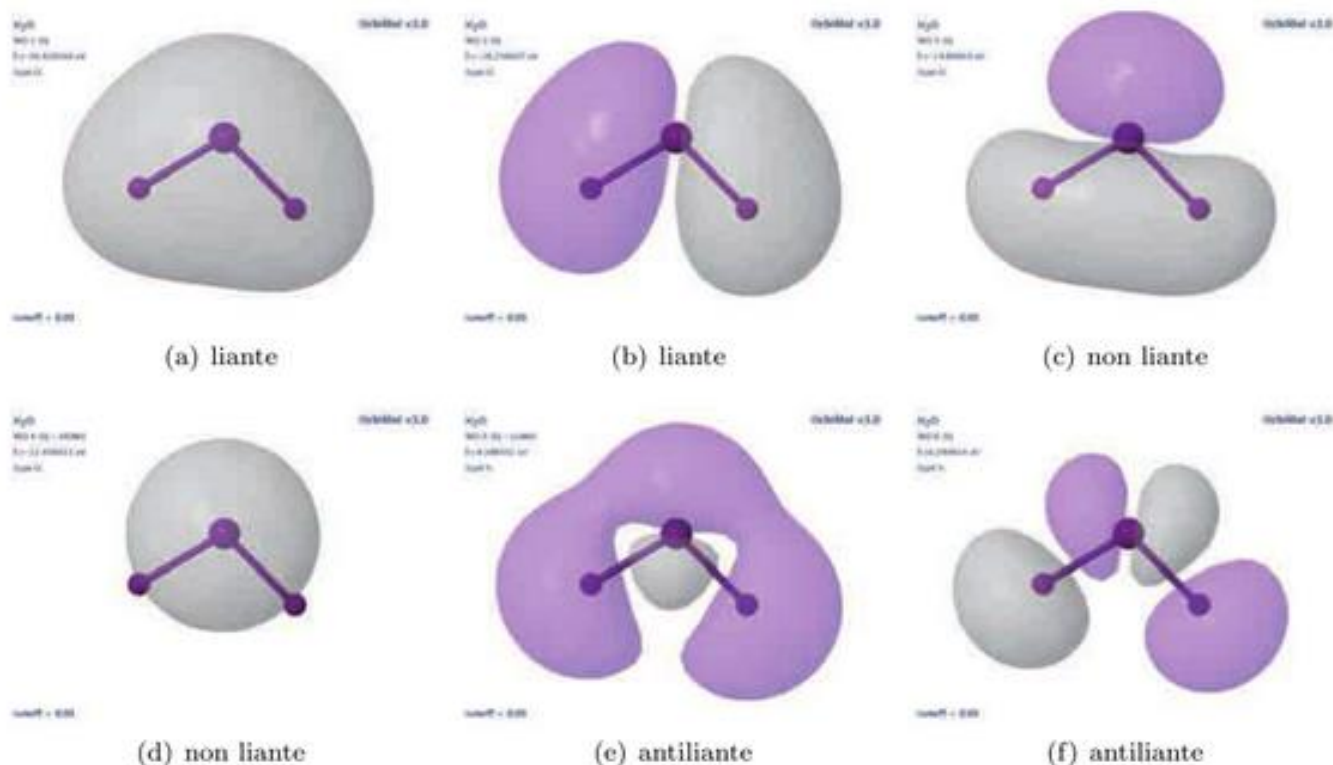


Figure issue du livre de Ribeyre *Tout-en-un PC/PC**

La couleur d'une surface d'isodensité correspond aux lobes colorés sur les représentations conventionnelles.

La figure (a) est la somme de 3 orbitales s.

Sur la figure (d), il s'agit bien de l'orbitale 2p_z de l'oxygène (qui est l'orbitale moléculaire non liante n_z) et non d'une orbitale s, car cette orbitale est perpendiculaire au plan de la molécule.

Sur la figure (c), l'orbitale moléculaire est pratiquement non liante : il n'y a pas de lobe qui englobe à la fois un oxygène et un hydrogène (comme c'est le cas sur la figure (a)). Cette orbitale est pratiquement non liante, elle est très proche de l'orbitale 2p_y de l'oxygène.

Ce qu'il faut retenir du chapitre

- Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique
- Construire les orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales du même type (s-s, p-p). Par exemple savoir H_2 , O_2 très rapidement.
- Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'un OM à partir de sa représentation conventionnelle
- Identifier la symétrie σ ou π d'un OM à partir de sa représentation conventionnelle ou de sa surface d'isodensité.
- Lien entre électronégativité et énergie des OA.
- Proposer une représentation conventionnelle d'une OM en tenant compte d'une éventuelle dissymétrie (par exemple dans $H-He^+$, $Li-H$, $H-F$...). Savoir justifier cette dissymétrie (avec la position relative des OMs, électronégativité des éléments).
- Prévoir l'ordre énergétique des OM et construire qualitativement le diagramme d'OM d'une molécule diatomique.
- Justifier les interactions entre orbitales de fragments, afin de justifier l'allure d'un diagramme d'OM d'une molécule complexe.
- Savoir remplir le diagramme d'OM avec des électrons et établir sa configuration électronique.
- Savoir calculer l'indice de liaison d'une molécule diatomique, et le relier à la longueur et la force de liaison.

Bibliographie et compléments

Burrows Chimie³ Introduction à la chimie inorganique, organique et à la chimie physique, chapitre 4 p.144

Grecias Compétences Prépa 2^{ème} année Chimie PC/PC* chapitre 11.

Fosset J'intègre Chimie PC/PC* tout-en-un chapitre 7.

Ribeyre Chimie PC/PC* tout-en-un, chapitre 10.

Orbimol est une base de donnée recensant la représentation des orbitales moléculaires de diverses molécules, accessible à l'adresse suivante :

<http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

Sur le site **<http://www.hulis.free.fr/>**, vous trouverez la plateforme HuLis en téléchargement. HuLis permet de calculer rapidement (par la méthode de Hückel) des diagrammes d'orbitales moléculaires