

SEANCE 11 (17)

Objectifs : Savoir construire un diagramme de niveaux énergétiques des orbitales moléculaires σ et π ; calculer à l'aide du diagramme l'ordre de liaison ; estimer la possibilité de formation de la molécule et des propriétés paramagnétiques et diamagnétiques

Consignes/Activités d'introduction : lire les notes de cours, comprendre la méthode des orbitales moléculaires : définitions des orbitales σ et π liantes, antiliantes et non liantes, construction des diagrammes des orbitales moléculaires des composés chimiques, détermination de l'ordre de liaison

Contenu : Chapitre 2 Liaisons chimiques, méthode des orbitales moléculaires

Méthode des orbitales moléculaires : définitions des orbitales σ et π liantes, antiliantes et non liantes, construction des diagrammes des orbitales moléculaires des composés chimiques, détermination de l'ordre de liaison

Activités :

1. Comparer la représentation des orbitales atomiques et moléculaires,
2. Représenter les niveaux énergétiques des orbitales moléculaires,
3. Identifier les orbitales moléculaires σ et π ,
4. Calculer à l'aide du diagramme l'ordre de liaison.

2.4.5. Méthode des orbitales moléculaires (L.C.A.O. Linear Combination of Atomic Orbitals)

On considère que dans une molécule, les électrons sont soumis au champ exercé par tous les noyaux liés entre eux, sont décrit par des fonctions d'onde appelées orbitales moléculaires OM. A chaque OM est associé un niveau énergétique. On admet que l'OM est une combinaison linéaire des orbitales atomiques. Le nombre des OM est égal au nombre des OA combinées. Deux orbitales atomiques seront en interaction si le domaine de probabilité qu'ils définissent peut se recouvrir dans l'espace.

L'OM a les mêmes propriétés que les OA dont elle est issue :

- si elle a une symétrie de rotation par rapport à l'axe internucléaire de la liaison, elle est de type σ (recouvrement frontal) ;

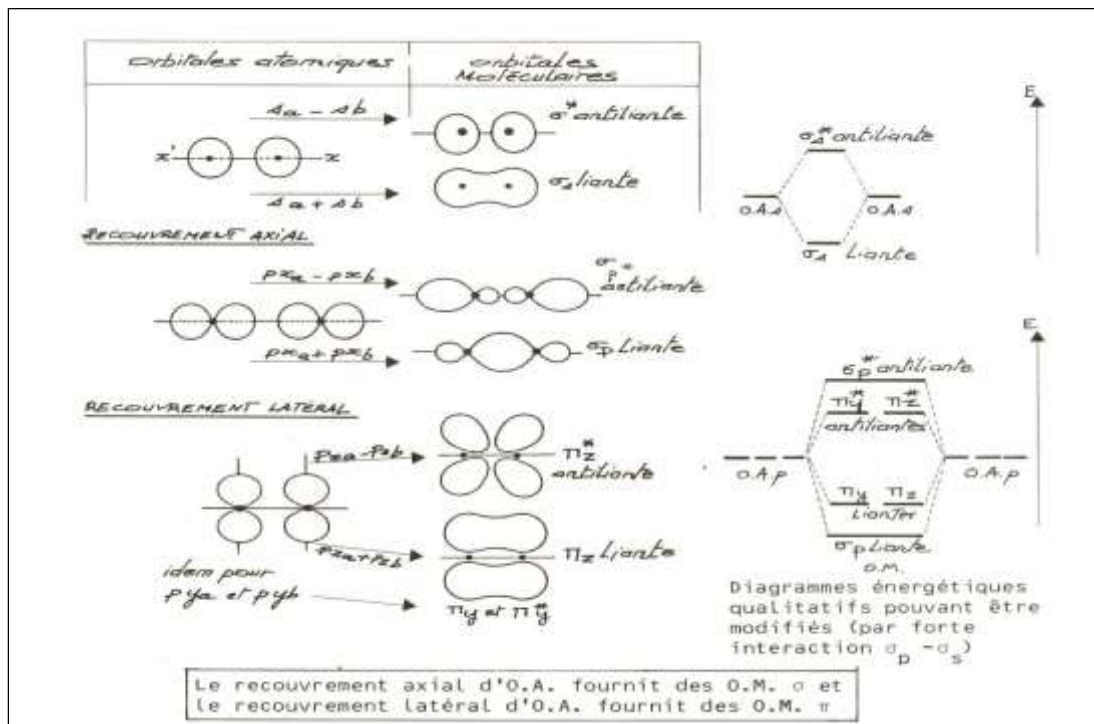
s-s**s-p****p-p**
- si elle est symétrique par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire, elle est de type π (recouvrement latéral).

p-p

La combinaison d'une OA d'énergie $E(A)$ avec une OA d'énergie $E(B)$ conduit à la formation de deux orbitales moléculaires :

- une orbitale dont l'énergie est inférieure au niveau initial le plus bas (forte probabilité de présence d'électrons entre deux atomes) – OM liante ;
- une orbitale dont l'énergie est supérieure au niveau initial le plus haut (faible probabilité de présence d'électrons entre deux atomes) – OM antiliante ;

Exemples : Combinaison $1s(A)$ et $1s(B)$, [$E(A) > E(B)$] et combinaison des orbitales p de deux atomes A et B, conduisant à la formation de 6 OM.



(p_z^A, p_z^B) – recouvrement frontal σ_z^l σ_z^*

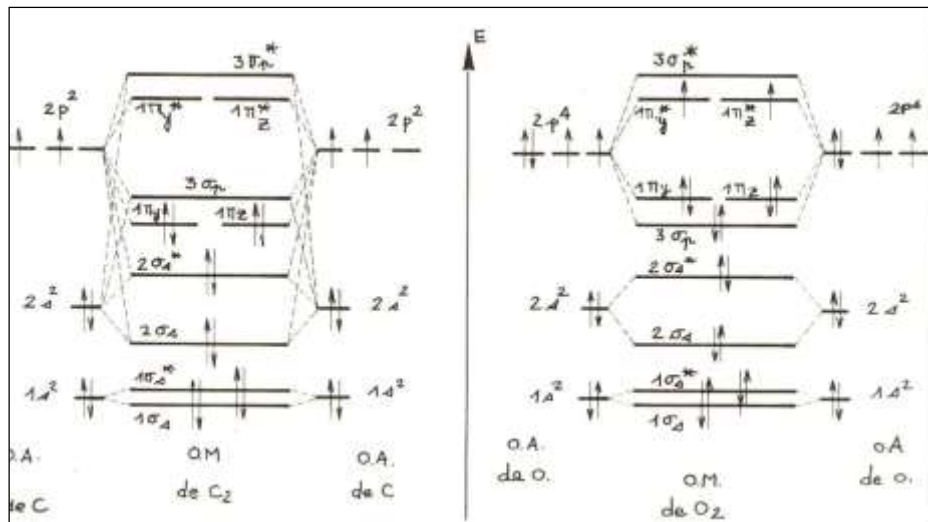
(p_y^A, p_y^B) – recouvrement latéral π_y^l π_y^*

(p_x^A, p_x^B) – recouvrement latéral π_x^l π_x^*

- une orbitale liante est toujours plus stable qu'une orbitale antiliante ;
- une orbitale liante σ est toujours plus stable qu'une orbitale liante π sauf dans le cas où il y a mélange notable s-p ;
- une orbitale antiliante π est plus stable qu'une orbitale antiliante σ .

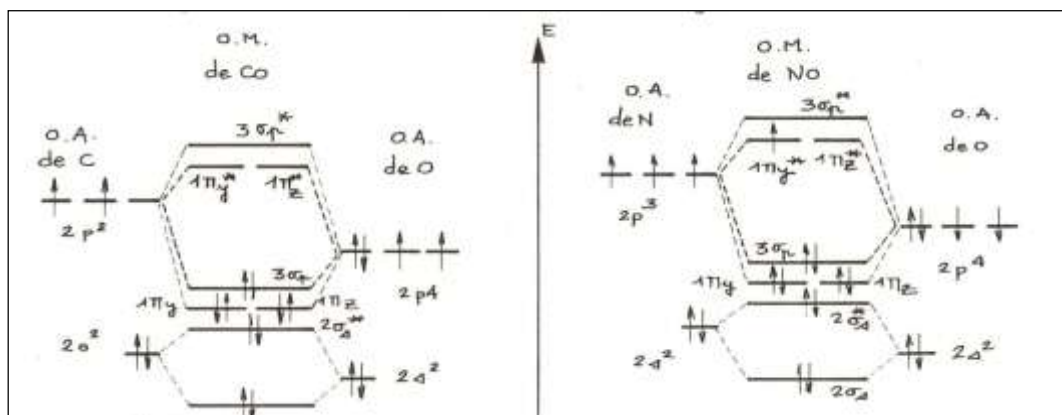
Considérons des différentes molécules :

- cas des molécules diatomiques homo nucléaires de la deuxième période



On distingue deux types de diagrammes d'énergie qui dépendent de la différence d'énergie entre les niveaux des OA 2s et 2p ;

- cas des molécules diatomiques hétéronucléaires



2.4.5.1. Remplissage des orbitales moléculaires, ordre de liaison OL

Le remplissage des OM par les électrons initialement décrits par les OA de valence combinée suit les mêmes règles que celles du remplissage des OA :

- une OM ne peut décrire que 2 électrons de spin opposés ;
- principe de stabilité : les OM de plus basse énergie sont d'abord occupées ;
- règle de Hund : si plusieurs OM de même énergie sont disponibles on en utilise un nombre maximum (électrons découplés à spin parallèle).

Ordre de liaison indique les principales densités électroniques (liaisons) :

$$OL = (\text{nombre d'électrons des OM liantes} - \text{nombre d'électrons des OM antiliantes}) / 2$$

Si OL est égal à 0, la molécule ne peut pas exister.

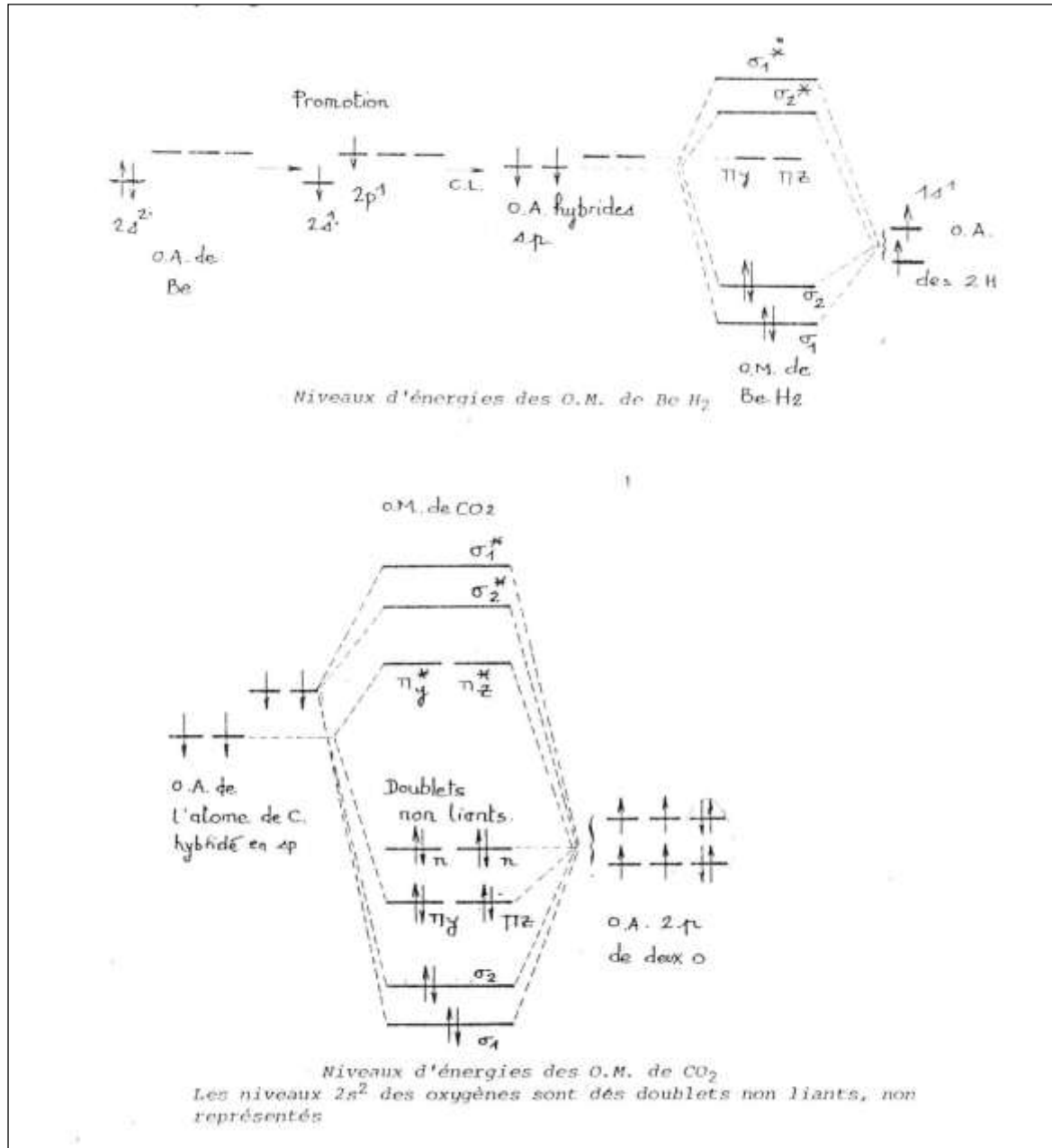
2.4.5.2. Exemples des molécules polyatomiques

Pour décrire les molécules à l'aide des OM il est nécessaire d'utiliser les OA hybrides de l'atome central qui par combinaison linéaire avec les OA des autres atomes va fournir des OM contenant des doublets de liaison et des doublets non liant.

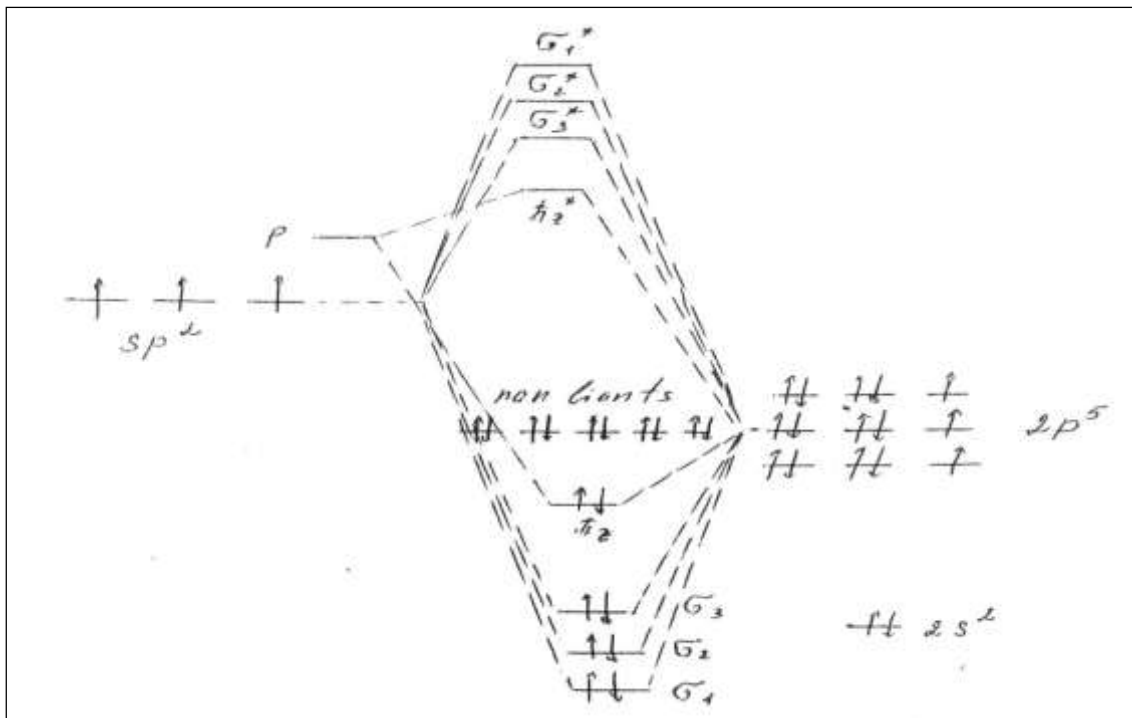
II La molécule AX_2 , atome central hybridé en sp ;

BeH_2

Le recouvrement axial des deux OA hybrides de Be par des OA pures $1s$ des deux atomes d'hydrogène fournissent deux OM d'énergie voisine notées σ_1 et σ_2



- la molécule AX_3 , l'atome central est hybridé en sp^2
 BF_3



- les molécules AX_4 , AX_3E , AX_2E_2 , l'atome central est hybridé en sp^3
 NH_3

