

Chapitre 6 : Diagrammes des orbitales moléculaires

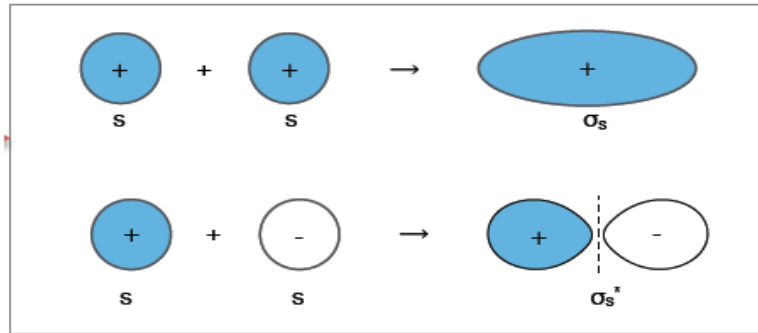
1/Introduction

Les **molécules diatomiques** sont des **molécules** constituées uniquement de deux atomes, de même ou de différents éléments chimiques. Le préfixe di- signifie deux en grec. H₂ et O₂ sont deux exemples de **molécules diatomiques homonucléaires**. Le lien dans de telles **molécules** est non polaire et pleinement covalent. Plusieurs composés chimiques sont constitués de molécules diatomiques **hétéronucléaires**, par exemple NaCl, CO, HBr et NO

2/Méthode L.C.A.O

Une des méthodes d'approximation les plus simples est la théorie CLOA (Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques). Développée au début des années 1930, cette méthode est utilisée pour établir la configuration électronique, calculer les niveaux d'énergies et décrire les propriétés de liaison des molécules. Elle se base sur les principes suivants :

1. d'énergies voisines ($\Delta E < 10$ eV)
2. de symétries compatibles (recouvrement non nul)
3. Le nombre des orbitales moléculaires (OM) est égal au nombre des orbitales atomiques (OA) utilisées dans la combinaison linéaire.
4. La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :
 - **Règle de Klechkowski** : remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante) ;
 - **Règle de Hund** : sur un même niveau, remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles ;
 - **Règle de Pauli** : deux électrons maximum par orbitale moléculaire.
5. Deux ondes de même signe : **liante** (σ ou π)
6. Deux ondes de signes opposés : **antiliante** (σ^* ou π^*)



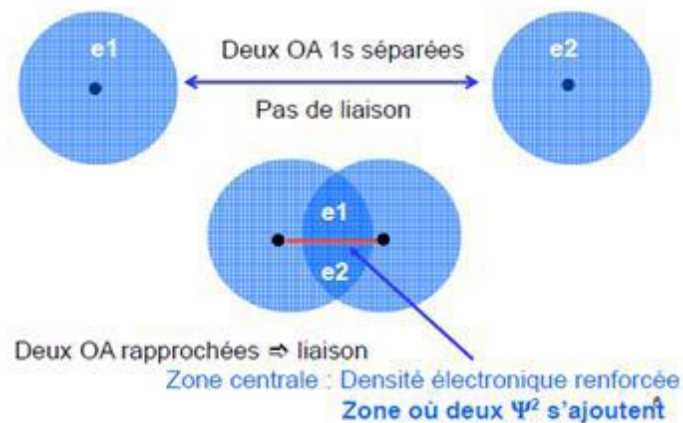
Les orbitales moléculaires seront prises *a priori* sous la forme de *combinaisons linéaires d'orbitales atomiques* (C.L.O.A.) On considère qu'au voisinage d'un noyau, la fonction d'onde ressemble à celle de l'atome isolé correspondant ; une fonction moléculaire globale ψ doit donc ressembler à un « mélange » de toutes les orbitales atomiques Φ_i et s'écrit donc :

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

3/Les molécules diatomiques Homonucléaires (A_2)

3.1/Cas de la molécule H_2

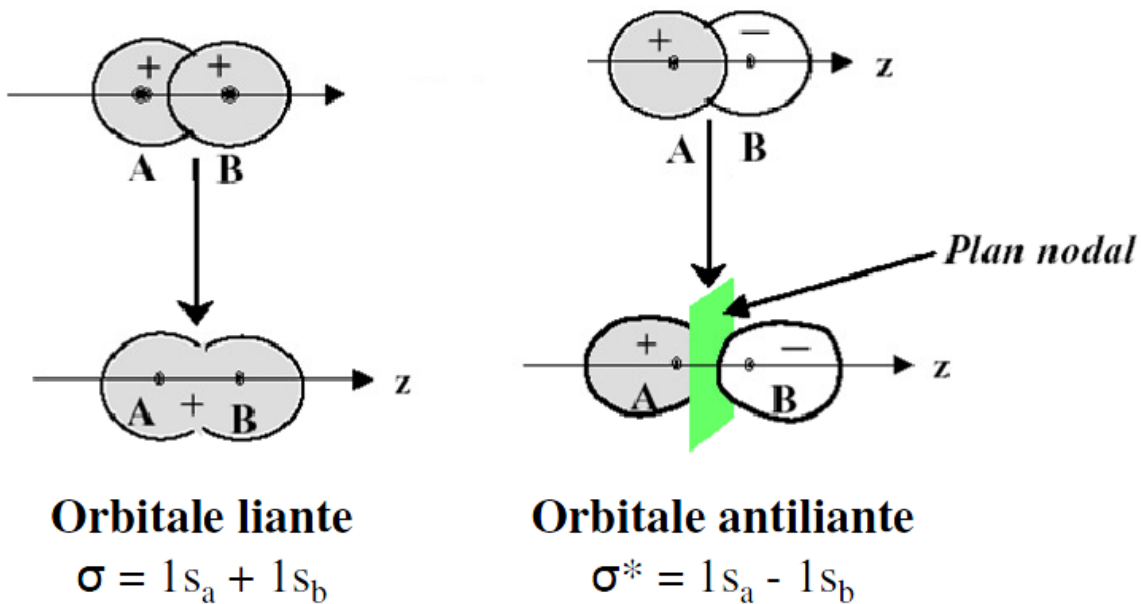
Nous considérerons le système formé de deux atomes d'hydrogène H_A et H_B , chaque atome étant décrit par une orbitale 1s. Lorsqu'elles sont trop éloignées, il n'y a pas de liaison. Lorsqu'elles sont rapprochées, elles se recouvrent pour former une zone de densité électronique renforcée



Dans la théorie CLOA, les orbitales atomiques $1s_a$ d'un atome d'hydrogène H_a et $1s_b$ d'un autre atome d'hydrogène H_b sont combinées linéairement (addition et soustraction) pour établir les expressions des orbitales moléculaires. Deux solutions correspondent à l'existence de deux OM appelées σ et σ^* sont obtenues :

$$\sigma = 1s_a + 1s_b$$

$$\sigma^* = 1s_a - 1s_b$$



L'orbitale moléculaire σ décrit un état avec liaison chimique stable. Elle concentre la densité électronique dans la région située entre les deux noyaux : elle est appelée orbitale liante. Cette orbitale, qui décrit les électrons de H_2 dans l'état fondamental, a une énergie plus basse que les orbitales atomiques $1s$ de l'hydrogène.

L'orbitale moléculaire σ^* conduit à une interaction plus répulsive entre les deux noyaux quelle que soit la distance internucléaire ; elle est appelée orbitale antiliante. Elle exclut la densité électronique de la région internucléaire et présente même un plan nodal (ou la densité électronique est nulle) passant par le milieu de la distance internucléaire. Cette orbitale a une énergie supérieure à celle des orbitales $1s$.

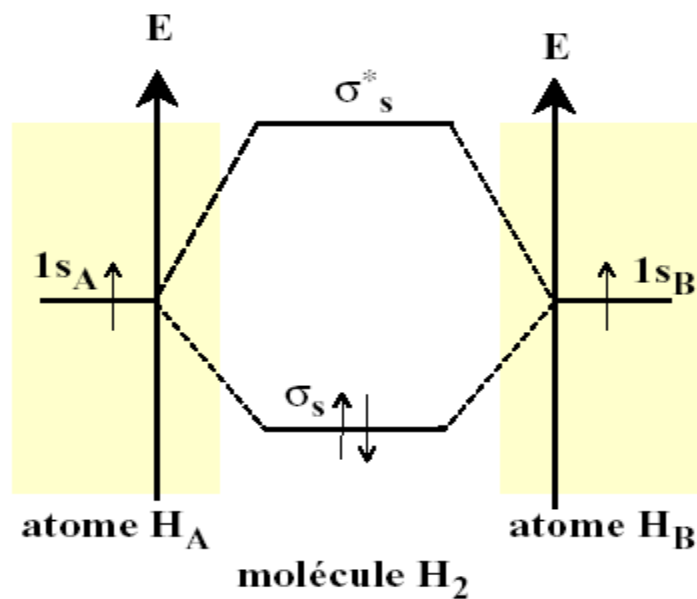
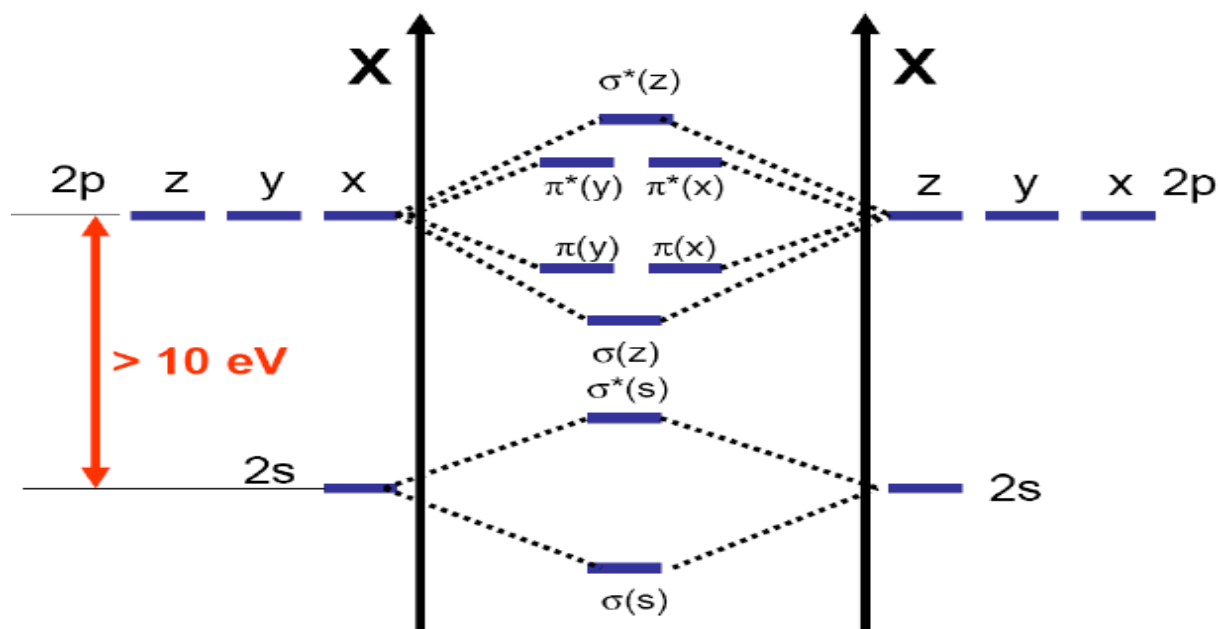


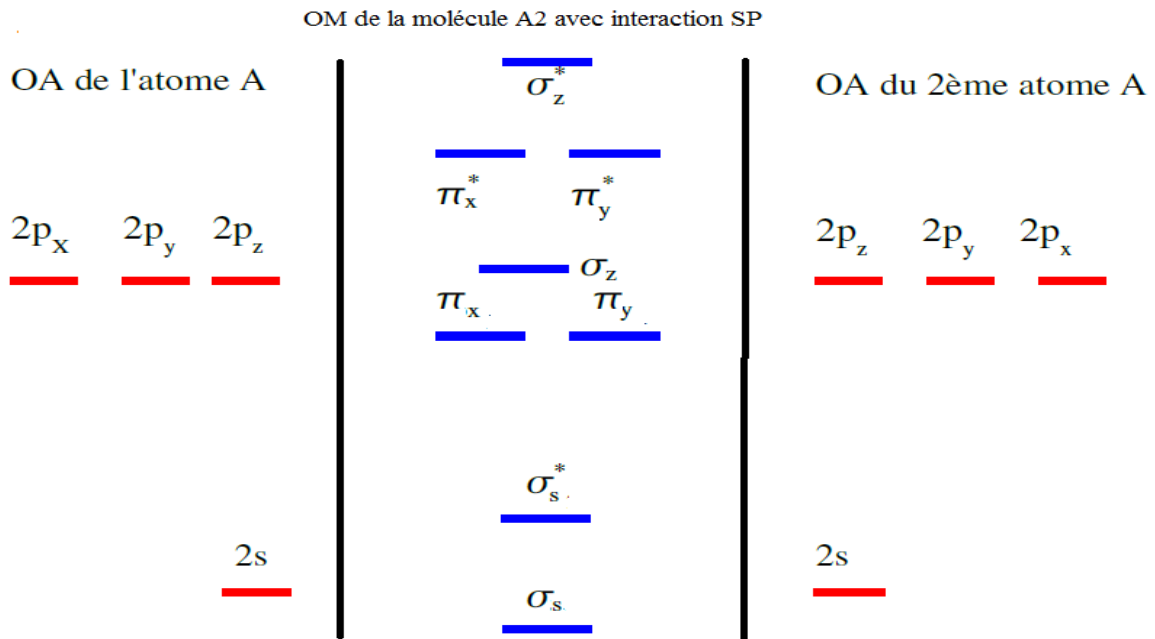
Figure : Diagramme des orbitales moléculaires et configuration électronique à l'état fondamental de la molécule H₂.

- La configuration électronique de H₂ est : σ_s^2

3.2/diagramme des molécules diatomiques Homonucléaires (A₂)



Interaction SP : a lieu lorsqu'une liaison entre **1 orbitale s et 1 orbitale p** se produit à une distance inférieure à **10 eV**. Pour qu'elle ait lieu il faut un **recouvrement pz/pz et s/s**. La proximité entre les 2 liaisons créer une sorte de « désordre » énergétique. La conséquence de cette interaction SP est que le recouvrement **σ remonte**, passe au-dessus des recouvrements $\pi(y)$ et $\pi(x)$.



Ordre avec interaction s-p $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2$

Ordre sans interaction s-p : $\text{O}_2, \text{F}_2, \text{Ne}_2$

Magnétisme

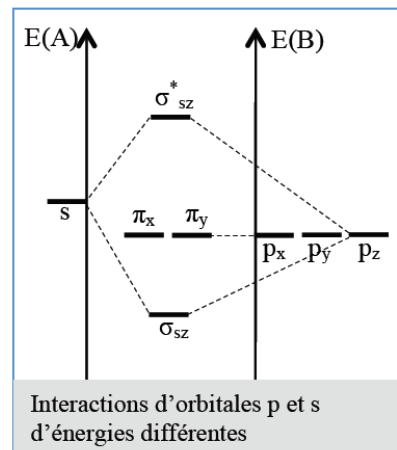
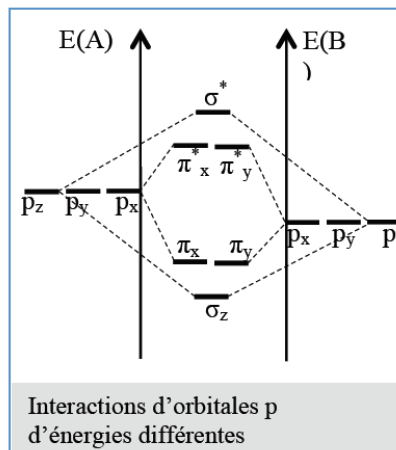
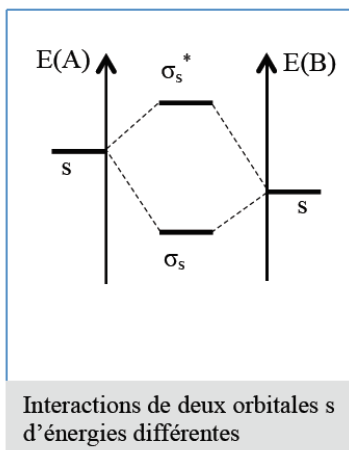
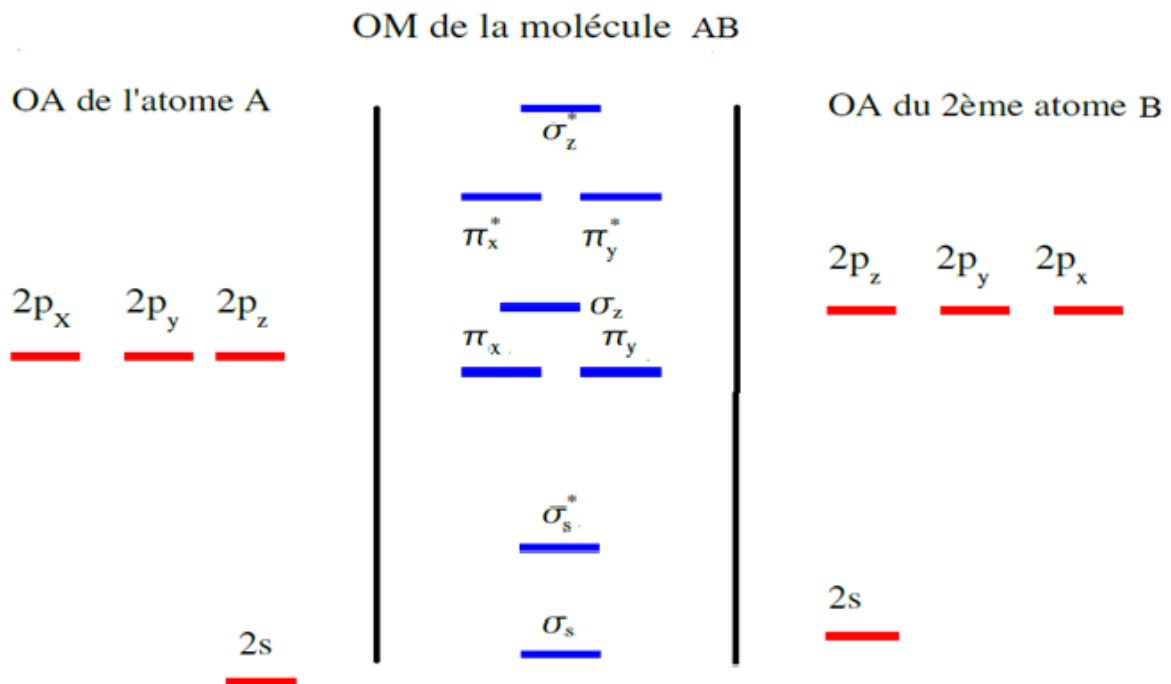
- Si tous les électrons sont appariés la molécule est « **diamagnétique** ».
- S'il reste des électrons célibataires, elle est « **paramagnétique** ».

Indice (ou ordre) de liaison :

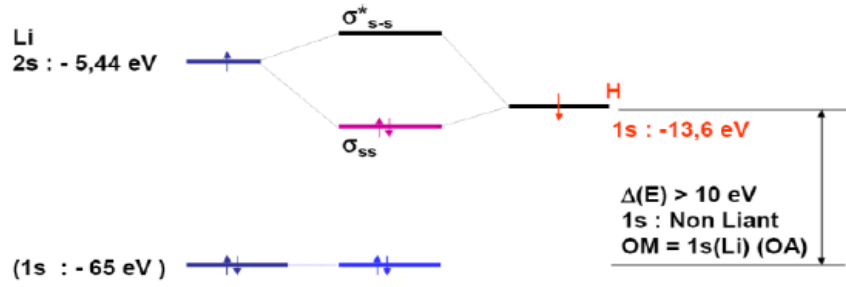
$$OL = \frac{\text{Nb } e^- (\text{OM liantes}) - \text{Nb } e^- (\text{OM antiliantes})}{2}$$

4/ Les molécules diatomiques hétéronucléaires (AB)

Les molécules diatomiques hétéronucléaires, de type AB se distinguent des molécules A₂ par le fait que leurs niveaux atomiques ns et np ne sont plus à la même énergie. Les OM ne sont plus symétriques et sont polarisées sur l'atome le plus électronégatif quand elles sont liantes et sur le moins électronégatif quand elles sont antillaisées. Des études montrent que le diagramme énergétique des molécules AB a la même forme que les molécules A₂, mais n'oublie pas que on a deux atomes avec une électronégativité différentes.



Exemple : LiH



Exemple Cas HF

H: $1s^1$ (E (OA 1s) = - 13,6 eV)

F: $2s^2$ (~ - 40 eV) $2p^5$ (- 18,6 eV)

8 électrons de valence

Les niveaux d'énergie atomiques H (1s) et F (2p) sont voisins \rightarrow ils se combinent

