

Diagramme énergétique des orbitales moléculaires

3. Etablissement de liaisons entre atomes :

Dans la formation de liaisons, seuls les électrons de valence qui interviennent. Différentes approches expliquent la formation des liaisons : la théorie de la mécanique quantique qui est basée sur la combinaison linéaire des orbitales atomiques (CLOA) et la théorie de l'hybridation.

3.1. CLOA : Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques

Tout comme les électrons dans l'atome, les électrons de liaisons occupent des espaces bien définis dans la molécule appelés orbitales moléculaires (OM). Ces orbitales moléculaires correspondent à la combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA).

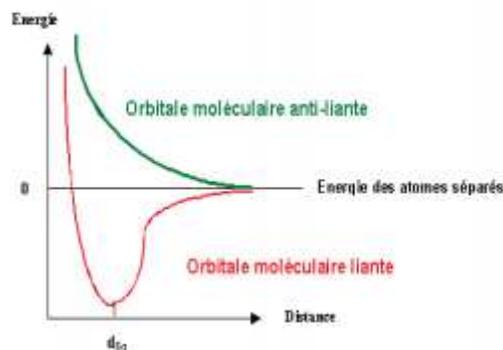
La fonction d'onde moléculaire est aussi une combinaison linéaire des fonctions d'onde atomiques correspondant aux orbitales atomiques.

Deux orbitales moléculaires interviennent : Ψ_{ab}^+ et Ψ_{ab}^- correspondant au rapprochement et à l'éloignement des noyaux (a et b). Leurs expressions prennent les formes suivantes :

$$\Psi_{ab}^+ = C_a \Psi_a + C_b \Psi_b \quad \text{Due aux phénomènes d'interaction}$$

$$\Psi_{ab}^- = C_a \Psi_a - C_b \Psi_b \quad \text{Due aux phénomènes de répulsion}$$

L'orbitale Ψ_{ab}^- s'oppose à l'établissement de la liaison entre a et b, c'est une orbitale anti-liante. L'orbitale Ψ_{ab}^+ est une orbitale liante pour laquelle le niveau d'énergie est le plus bas.



3.1.1. Recouvrement linéaire des orbitales atomique

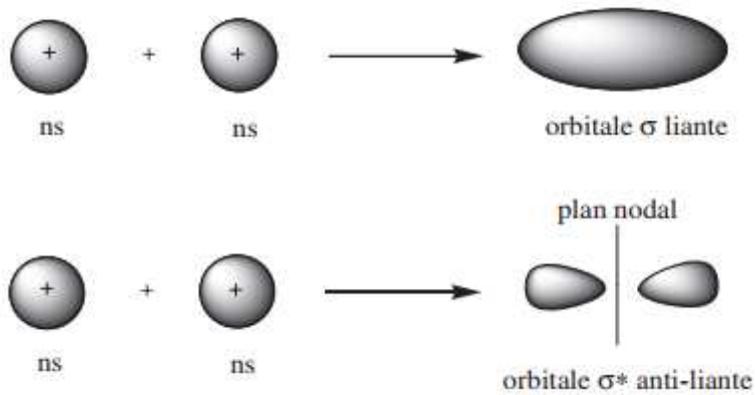
Deux orbitales atomiques (OA) ne peuvent se combiner que si :

- Leurs énergies soient voisines ou égales : ces orbitales se trouvent au même niveau d'énergie ou à des niveaux d'énergie très voisins.
- Elles aient la même symétrie par rapport à l'axe de recouvrement : la liaison entre deux atomes est la plus forte si les orbitales atomiques qui se combinent ont le même axe d'orientation de telle façon qu'elles puissent se chevaucher au maximum.

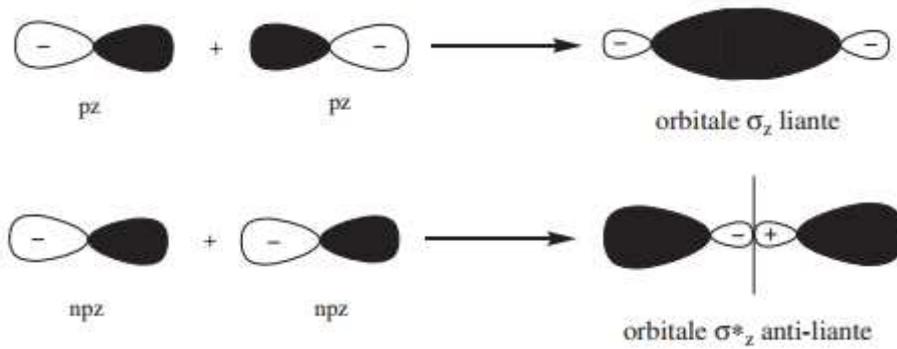
Cette condition est vérifiée dans les cas de recouvrement suivants :

1- recouvrement de type axial qui produit une orbitale moléculaire de type sigma (σ) :

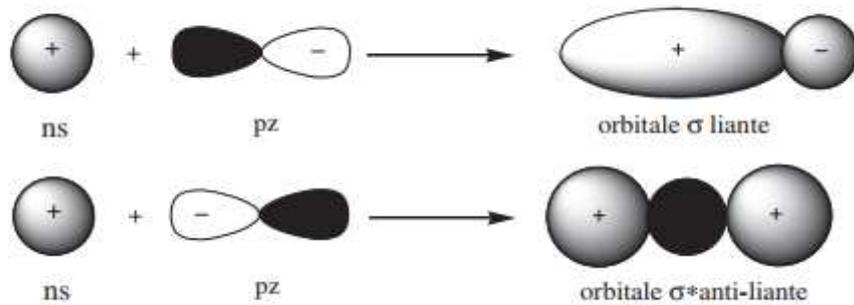
- Entre deux orbitales s :



- Entre deux orbitales pz :

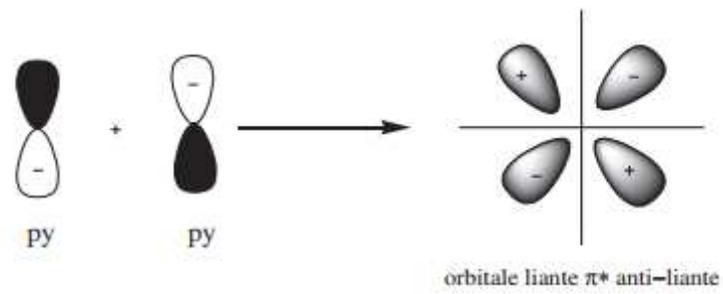
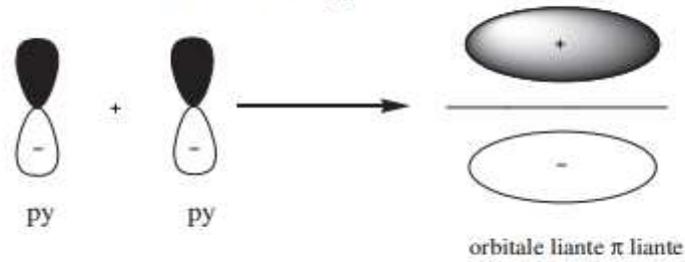


- Entre une orbitale s et une orbitale pz :

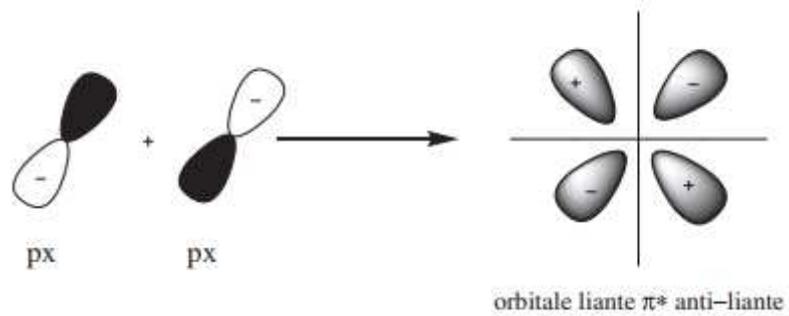
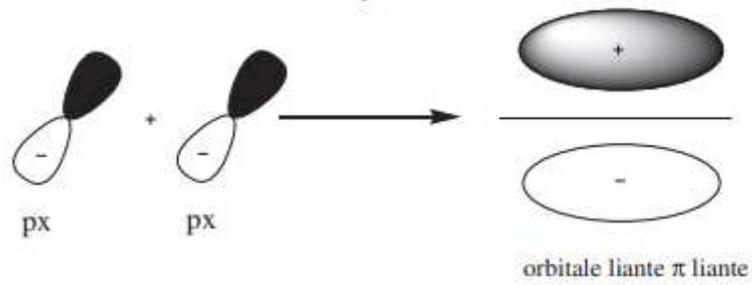


2- recouvrement de type latéral qui produit une orbitale moléculaire de type pi (π):

- Entre deux orbitales py:



- Entre deux orbitales px:



3.1.2. Diagramme énergétique des orbitales moléculaires

Lorsque deux atomes sont liés, les électrons de valence occupent les orbitales moléculaires de liaison qui seront représentées sur un diagramme énergétique. Chaque orbitale moléculaire est représentée par un niveau énergétique plus ou moins élevé, selon le type de recouvrement dont elle est issue :

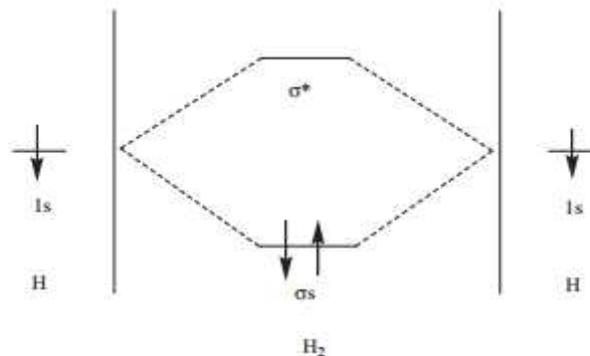
- L'orbitale moléculaire liante est plus stable que les orbitales atomiques dont elle est issue.
- L'orbitale moléculaire anti-liante est moins stable que les orbitales atomiques dont elle est issue.
- Une orbitale moléculaire liante est plus stable qu'une orbitale moléculaire anti-liante du même recouvrement.
- Un recouvrement latéral est plus faible qu'un recouvrement axial.
- Les orbitales moléculaires liantes formées à partir des orbitales atomiques p_x et p_y occupent le même niveau énergétique.
- L'occupation des orbitales moléculaires par les électrons de valence obéit aux mêmes règles que l'occupation des orbitales atomiques.
- Les énergies des orbitales moléculaires peuvent être obtenues par le calcul ou par des mesures expérimentales.

Sur ces postulats, l'ordre croissant des énergies des orbitales moléculaires peut être établi comme suit :

$$\sigma_s < \sigma_s^* < \sigma_z < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

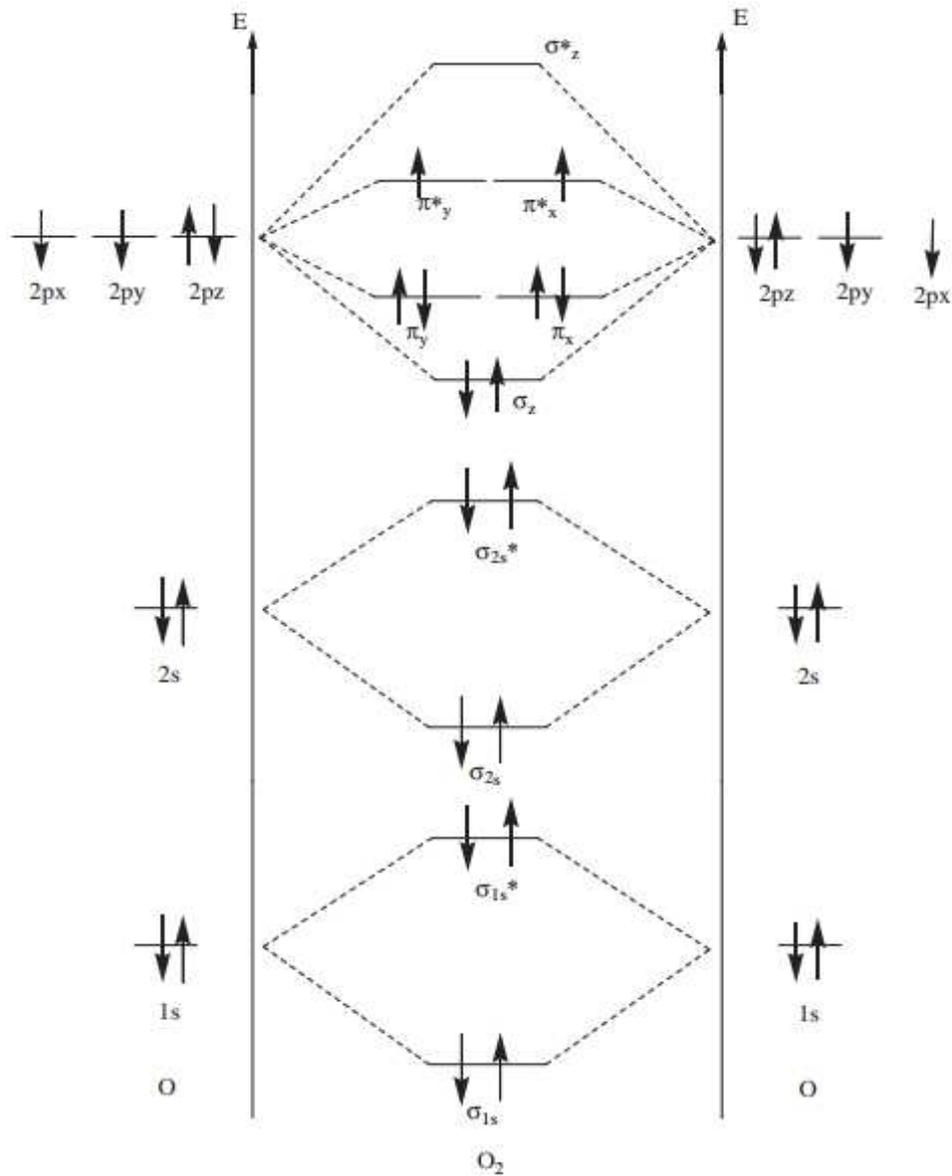
a- Cas des molécules homonucléaires :

Prenons l'exemple le plus simple : molécule d' H_2 . La combinaison linéaire des 2 orbitales atomiques conduit à la formation de 2 orbitales moléculaires, une liante (σ_s) d'énergie inférieure et une anti-liante (σ_s^*) d'énergie supérieure. Les électrons se répartissent ensuite en respectant le principe d'exclusion de Pauli et la règle de Hund. Le diagramme des orbitales moléculaires se fait comme suit :



La structure électronique de la molécule H_2 : σ_s^2

Comme deuxième exemple, la molécule de dioxygène où il y aura des recouvrements entre les orbitales atomique p et formation de liaisons sigma (σ_z) et pi (π_x et π_y). Le diagramme d'orbitales moléculaires est le suivant :



La structure électronique de la molécule O_2 : $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^{*2} \sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2$

Remarque : pour les atomes possédant un nombre de charge inférieur ou égale à sept (tels que: ${}_5\text{B}$, ${}_6\text{O}$, ${}_7\text{N}$), la liaison (π) est plus stable que la liaison (σ_z) formée par recouvrement axial. De ce fait, le niveau énergétique des orbitales π serait plus inférieur que celui de l'orbitale (σ_z).

3.1.3. Indice de liaison

Le nombre de liaisons établies dans la molécule, appelé indice de liaison et noté I , peut être calculé par la formule suivante :

$$I = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2}$$

Les électrons liants et antiliants occupent, respectivement, les orbitales liantes et les orbitales antiliantes.

Toute orbitale liante remplie par un doublet liant est déstabilisée par une orbitale remplie aussi par un doublet antiant. De ce fait, la formule donnera uniquement le nombre d'électrons liants et les orbitales qui les portent sont stabilisantes.

La valeur de l'indice de liaison peut être un nombre entier ou fractionnaire ou même un zéro. Si elle est égale à zéro, la molécule ne peut exister dans des conditions normales.

L'indice de liaison de la molécule de dioxygène (O_2) établie plus haut est égale à:

$$\frac{10 - 6}{2} = 2$$

Il y a deux liaisons dans la molécule d' O_2 .

L'indice de liaison peut nous renseigner aussi sur l'évolution de la longueur de liaison et l'énergie de liaison entre les molécules. Lorsque l'indice de liaison augmente la longueur de liaison diminue et l'énergie de liaison augmente. D'après le tableau suivant, nous observons la relation entre ces trois propriétés pour B_2 , O_2 et N_2 :

Molécule	Indice de liaison	Longueur de liaison	Energie de liaison
B_2	1	1,59 Å°	69 Kcal
O_2	2	1,21 Å°	118 Kcal
N_2	3	1,10 Å°	225 Kcal

Nous constatons que la liaison entre les deux atomes d'azote est la plus forte.

b- Molécules hétéronucléaires

Lorsque les orbitales atomiques qui participent aux liaisons sont différentes, les règles de recouvrement citées plus haut s'appliquent mais en tenant compte de quelques considérations:

- La différence d'électronégativité entre les deux atomes.
- Les orbitales de l'atome le plus électronégatif sont plus stables.
- La répartition de la charge électronique est dissymétrique.
- Les électrons sont attirés vers l'orbitale de valence la plus stable.
- Les orbitales moléculaires (π_x et π_y) sont plus stables que l'orbitale (σ_z) quel que soit le nombre de charge z des atomes.

Prenons comme exemple la molécule BN. L'azote est plus électronégatif que le bore, ses orbitales sont plus stable et de niveau d'énergie inférieur. Le diagramme des orbitales moléculaire est représenté uniquement avec les orbitales atomique de valences.

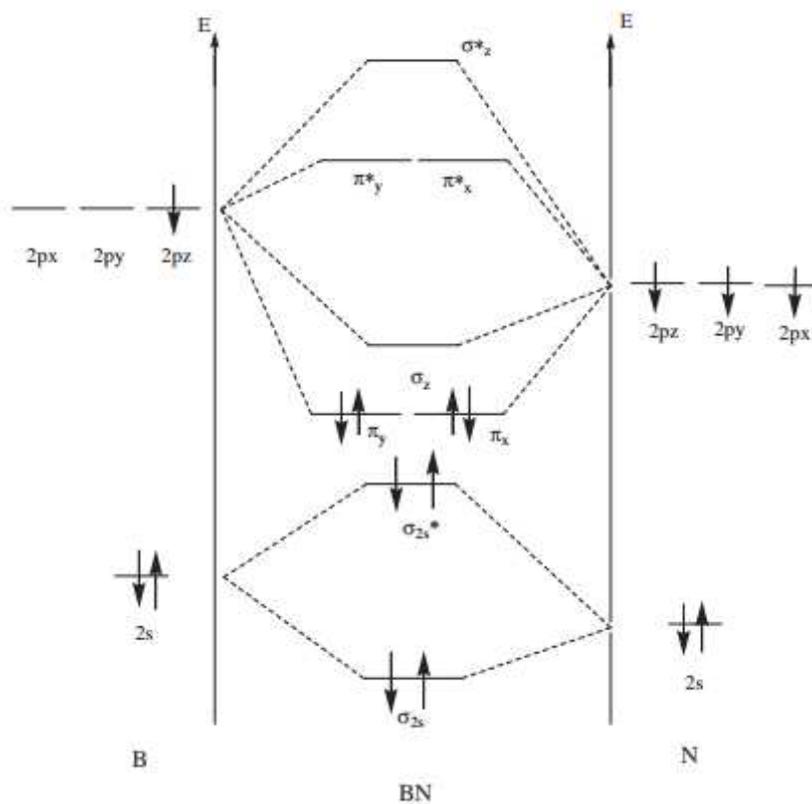


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de BN

L'indice de liaison peut être calculé pour cette molécule : $I = \frac{6-2}{2} = 2$. Deux liaisons peuvent être établies entre le bore et l'azote. L'une des deux est une liaison de coordination.

De la même manière, le diagramme des orbitales moléculaires de la molécule CN^- peut être établi. Trois liaisons relient ces deux atomes comme l'indique le calcul de l'indice de liaison:

$$l = \frac{8 - 2}{2} = 3$$

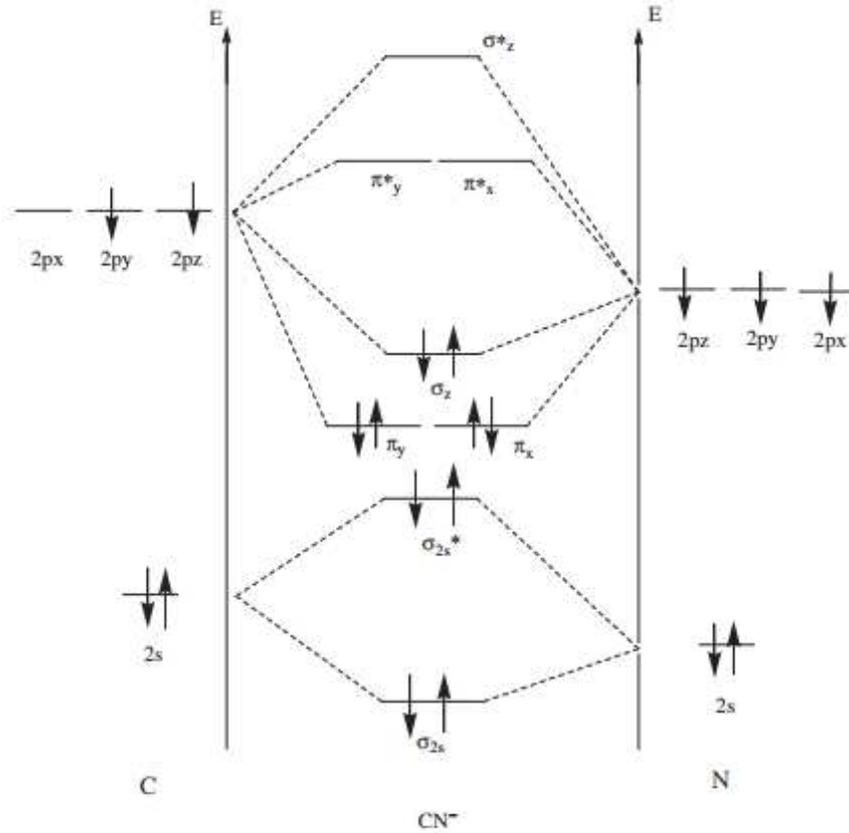


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de CN^-

Cas particulier:

Certaines molécules diatomiques hétéronucléaires présentant une grande différence d'électronégativité entre ces atomes, tels que LiF et HF , forment une liaison par combinaison linéaire entre l'orbitale atomique (ns) du premier atome (le moins électronégatif) et l'orbitale atomique (npz) du second atome (le plus électronégatif). Cette particularité réside dans le fait que les énergies des orbitales (ns) et (npz) sont voisines.

Prenons comme exemple la molécule HF. Les énergies des orbitales atomiques de l'hydrogène et du fluore sont données dans le tableau suivant:

	E (1s)	E (2s)	E (2p)
H	-13,6 eV	--	--
F	-717,92 eV	-42,8 eV	-19,9 eV

Nous observons bien que E (1s) de l'hydrogène et E (2p) du fluore sont voisine. La liaison entre ces deux atomes s'établit par combinaison de ces deux orbitales.

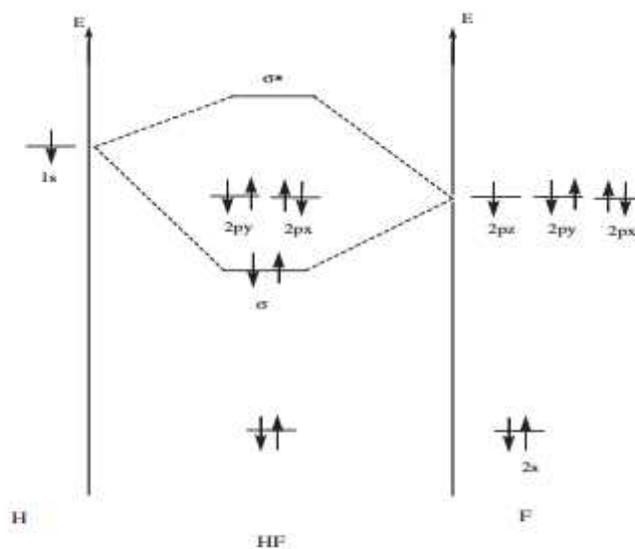


Diagramme énergétique des orbitales moléculaires de HF

Pour ce qui est des orbitales $2p_x$ et $2p_y$ n'ayant pas participé à la formation de la liaison, elles sont des doublets non liants.

3.1.4. Propriétés magnétiques des molécules :

Dans un champ magnétique, une molécule peut être attirée ou repoussée :

- a- Si la molécule porte des électrons célibataires, elle est attirée par le champ magnétique et elle est dite paramagnétique.
- b- Si la molécule ne porte que des doublets (pas d'électrons célibataires), elle est repoussée par le champ magnétique et elle est dite diamagnétique.

Dans les exemples traités plus haut, nous observons que les molécules H_2 , BN, HF et CN^- sont diamagnétiques tandis que la molécule O_2 est paramagnétique.