

# Construction des orbitales moléculaires

## *Programme Chimie PC*

Notions et contenus	Capacités exigibles
<p><b>Construction des orbitales moléculaires</b></p> <p>Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.</p> <p>Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- recouvrement ;</li> <li>- orbitales liante, antiliante, non liante ;</li> <li>- énergie d'une orbitale moléculaire ;</li> <li>- orbitale <math>\sigma</math>, orbitale <math>\pi</math> ;</li> <li>- représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques.</li> </ul> <p>Interaction d'orbitales de fragments.</p> <p>Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation des niveaux, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires.</p> <p>Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.</p>	<p>Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique.</p> <p>Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type (s-s, p-p).</p> <p>Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.</p> <p>Identifier la symétrie <math>\sigma</math> ou <math>\pi</math> d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité.</p> <p>Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.</p> <p>Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents.</p> <p>Prévoir ou interpréter l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique.</p> <p>Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie.</p> <p>Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires.</p> <p>Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni.</p> <p>Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies.</p> <p>Relier, dans une molécule diatomique, l'évolution des caractéristiques de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.</p>

En PCSI, le modèle de Lewis et la méthode VSEPR ont permis de donner une première représentation de la structure des espèces chimiques. Ces théories sont insuffisantes dans certains cas et ne permettent pas d'expliquer certains phénomènes.

La mécanique quantique permet d'améliorer la description de la liaison chimique et nous allons étudier dans ce chapitre la théorie des orbitales moléculaires.

# I. Orbitales moléculaires

## 1. Approximations

On considère une molécule comportant  $N$  noyaux et  $n$  électrons. Pour décrire sa structure électronique, il faut déterminer les fonctions d'onde associées et donc résoudre l'équation de Schrödinger.

La résolution rigoureuse de l'équation de Schrödinger étant impossible pour les systèmes ayant plus d'un électron, on fait des approximations simplificatrices qui permettent d'obtenir une solution approchée tout à fait correcte par rapport à la solution exacte :

- **approximation de Born Oppenheimer** : les noyaux sont supposés immobiles (hypothèse légitime car les électrons beaucoup plus légers que les noyaux se déplacent beaucoup plus rapidement dans un champ de noyaux de mouvement infiniment lent).
- **approximation monoélectronique** : la fonction d'onde électronique globale  $\Psi$  décrivant l'ensemble des électrons de la molécule est un produit de fonctions d'onde monoélectroniques  $\varphi_i$  appelées **orbitales moléculaires** (notées O.M) :

$$\Psi(r_1, r_2, \dots, r_n) = \prod_i \varphi_i(r_i)$$

où  $r_i$  désigne la coordonnée de l'électron  $i$ .

## 2. Méthode CLOA

**Méthode CLOA** : Avec la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (méthode CLOA), on considère que l'**orbitale moléculaire**  $\varphi_i$  (fonction d'onde monoélectronique) peut s'écrire comme une **combinaison linéaire des orbitales atomiques**  $\phi_j$  des différents atomes constituant la molécule.

$$\varphi_i = \sum_{j=1}^n c_{i,j} \phi_j$$

**Propriété (admise)** : La combinaison linéaire de  $n$  O.A conduit à la formation de  $n$  O.M.

# II. Interaction entre deux OA de même énergie : exemple de $H_2$

## 1. Système étudié

On considère la molécule  $H_2$  constituée par deux noyaux identiques d'hydrogène notés  $H_A$  et  $H_B$  ; il faut prendre en compte :

- Pour  $H_A$  : l'OA  $1s_A$
- Pour  $H_B$  : l'OA  $1s_B$

Les deux OA peuvent se combiner car elles sont de même symétrie. En combinant 2 OA, on obtient 2 OM  $\varphi_i$  à déterminer, telles que :

$$\varphi_i = c_{i,A} 1s_A + c_{i,B} 1s_B$$

On cherche : la forme des deux O.M (soit la valeur des coefficients  $c_{i,A}$  et  $c_{i,B}$ )  
la valeur des énergies correspondantes

## 2. Forme des OM

### a. Détermination des coefficients $c_{i,j}$

La densité de probabilité de présence d'un électron occupant l'O.M  $\varphi_i$  est donnée par  $\varphi_i^2$ . La probabilité de trouver l'électron dans l'espace entier vaut 1 ; on appelle cette égalité la **condition de normation** de l'OM :

$$\iiint_{\text{espace}} \varphi_i^2 d\tau = 1$$

Les OA sont également normées (ou normalisées) :

Soit :

Avec :  $S$  **intégrale de recouvrement**

$$S = \iiint_{\text{espace}} 1s_A 1s_B d\tau$$

$c_{i,A}^2$  : probabilité de présence de l'électron au voisinage de l'hydrogène  $H_A$

$c_{i,B}^2$  : probabilité de présence de l'électron au voisinage de l'hydrogène  $H_B$

$2c_{i,A}c_{i,B}S$  : probabilité de présence de l'électron entre  $H_A$  et  $H_B$

Les deux atomes  $H_A$  et  $H_B$  étant identiques, la probabilité de trouver l'électron autour de  $H_A$  est égale à celle de le trouver autour de  $H_B$  donc :

On obtient donc la formes des deux OM notées  $\varphi_+$  et  $\varphi_-$  :

Avec :  $c_+$  et  $c_-$  des constantes positives

### ***b. Représentation conventionnelle des OM***

**Représentation conventionnelle de l'OM  $\varphi_+$  :**

**Remarques :**

- L'OM  $\varphi_+$  est symétrique car elle est inchangée par permutation de l'atome  $H_A$  avec l'atome  $H_B$ .
- L'OM  $\varphi_+$  admet l'axe internucléaire comme axe de symétrie de révolution, c'est une OM de type  $\sigma$ .

**Définition :** Un orbitale est de type  $\sigma$  lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait le long de l'axe internucléaire qui est alors un axe de symétrie de révolution.

On note par suite l'OM  $\varphi_+ = \sigma_s$

**Représentation conventionnelle de l'OM  $\varphi_-$  :**

**Remarques :**

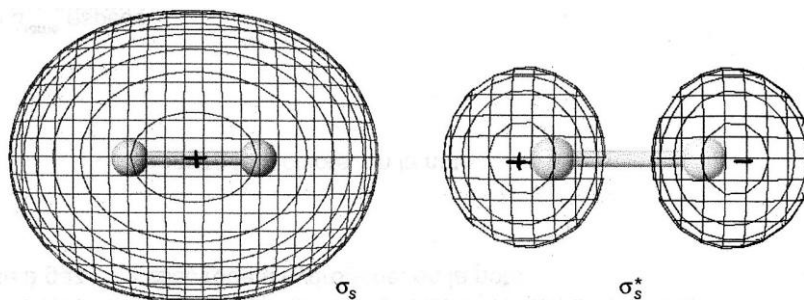
- L'OM  $\varphi_-$  est antisymétrique car elle est opposée par permutation de l'atome  $H_A$  avec l'atome  $H_B$ .
- L'OM  $\varphi_-$  admet l'axe internucléaire comme axe de symétrie de révolution, c'est une OM de type  $\sigma$ .

On note par suite l'OM  $\varphi_- = \sigma_s^*$

Attention, la représentation conventionnelle permet de représenter simplement les OM comme des combinaisons linéaires des OA mais ne signifie par que les électrons sont localisés au niveau des noyaux.

### c. Surface d'isodensité

**Définition :** Surface d'isodensité : surface sur laquelle la probabilité de trouver l'électron est constante. Ces surfaces sont obtenues à partir de logiciels de simulation (OrbiMol par exemple).



Remarques :

- 
- 

**Définition :** 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. (notation avec \*)

### 3. Énergie des OM et diagramme d'OM

**Propriétés :**

L'OM **liante** est **stabilisée** par rapport aux OA dont elle résulte :  $\Delta E_+ = E(\sigma_s) - E(1s) < 0$

L'OM **antiliante** est **déstabilisée** par rapport aux OA dont elle résulte :  $\Delta E_- = E(\sigma_s^*) - E(1s) > 0$

La stabilisation de  $\varphi_+$  est plus faible en valeur absolue que la déstabilisation de  $\varphi_-$  :  $|\Delta E_+| < |\Delta E_-|$

## 4. Remplissage du diagramme d'OM

### a. Règles de remplissage

**Règles de remplissage du diagramme d'OM :** Pour répartir les électrons dans le diagramme d'OM et établir la configuration électronique à l'état fondamental, les règles de **Pauli, Klechkowski et Hund** vues dans le cas des atomes restent applicables.

Détermination du nombre d'électrons de valence de la molécule :

Configuration électronique de  $H_2$  :

Le remplissage du diagramme permet de justifier l'existence de la molécule de  $H_2$  : la formation de la molécule apporte une stabilisation par rapport aux atomes isolés :

### b. Indice de liaison ou ordre de liaison

**Définition :** L'indice de liaison ou ordre de liaison  $i$  se calcule de la façon suivante :

$$i = \frac{n - n^*}{2}$$

Avec :  $n$  nombre d'électrons situés dans les OM liantes

$n^*$  nombre d'électrons situés dans les OM antiliantes

Plus l'ordre de liaison augmente, plus la liaison est forte et courte.

Ordre de liaison pour  $H_2$  :

Lien avec la structure de Lewis :

### c. Propriétés magnétiques

**Définition :** Un électron est caractérisé par son moment magnétique de spin. Si tous les électrons sont appariés, le moment magnétique total est nul et la molécule est **diamagnétique**. S'il existe des électrons célibataires, le moment magnétique total de l'atome est élevé, et la molécule est **paramagnétique** (c'est-à-dire qu'elle sera attirée par les zones de fort champ magnétique).

Cas de  $H_2$  :

### d. Espèces homonucléaires de la première période

Espèces	$H_2^+$	$H_2$	$H_2^-$ ou $He_2^+$	$H_2^{2-}$ ou $He_2$
Nb d'électrons de valence				
Configuration électronique				
Ordre de liaison $i$				
Stabilisation $\Delta E$				
Magnétisme				
Longueur de liaison (pm)	106	74	108 pour $He_2^+$	
Energie de liaison ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	256	432	251 pour $He_2^+$	

### III. Interaction entre deux OA d'énergie différente : exemple de HHe

#### 1. Principes de construction du diagramme d'OM

Les deux OA de départ ont des énergies différentes.

On retrouve, à partir de deux OA, la formation de 2 OM :

- Une **OM liante** (recouvrement en phase des OA) plus basse en énergie que les OA de départ ;
- Une **OM antiliante** (recouvrement en opposition de phase des OA) plus haute en énergie que les OA de départ.

Les OM sont dissymétriques, le **coefficient de plus élevé de l'OM se situe sur l'OA de départ la plus proche en énergie**, ainsi :

- L'OM liante est davantage développée sur l'atome portant l'OA de plus basse énergie ;
- L'OM antiliante est davantage développée sur l'atome portant l'OA de plus haute énergie.

D'un point de vue énergétique, 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.

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

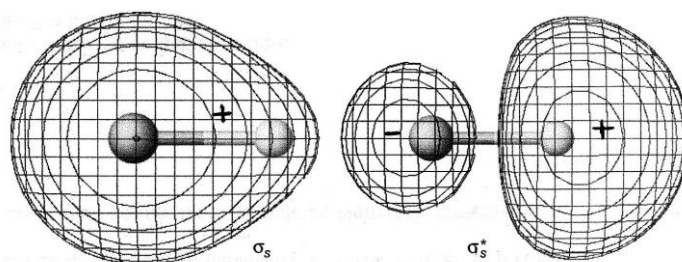
#### 2. Exemples

Sur l'exemple de  $H - He$ , les OA à prendre en compte sont :

- Pour  $H$  :  $1s_H$  d'énergie  $-13,6 \text{ eV}$
- Pour  $He$  :  $1s_{He}$  d'énergie  $-24,6 \text{ eV}$

Diagramme d'OM :

## Courbes d'isodensités :



On retrouve bien la symétrie axiale des deux OM et le recouvrement axial de type  $\sigma$ .  $\sigma_s$  est davantage localisée sur l'hélium car l'énergie de l'OA  $1s_{He}$  est plus faible.  $\sigma_s^*$  est davantage localisée sur l'hydrogène car l'énergie de l'OA  $1s_H$  est plus élevée.

### Remplissage du diagramme d'OM :

Espèces	$HeH^+$	$HeH$	$HeH^-$
Nb d'électrons de valence			
Configuration électronique			
Ordre de liaison $i$			
Stabilisation $\Delta E$			

## IV. Diagramme de molécules diatomiques homonucléaires (2<sup>ème</sup> période)

### 1. Choix des interactions

#### Choix des orbitales à prendre en compte :

Les OA des électrons de cœur sont peut affectées par l'interaction entre les atomes, on ne prend en compte que les OA des électrons de valence ainsi que les OA vides de même nombre quantique principal.

Pour les éléments de la 2<sup>ème</sup> période il s'agit des OA 2s et 2p.

#### Choix du repère d'étude

Deux critères permettent ensuite de savoir quelles OA vont interagir.

#### Premier critère : critère de recouvrement

Deux OA interagissent uniquement si leur recouvrement est non nul.

Ce critère est aussi appelé critère de symétrie. En effet, il équivaut à dire que 2 OA n'interagissent que si elles ont la même symétrie par rapport à tous les éléments de la symétrie de la molécule.

#### Etude des différents recouvrements en utilisant la représentation conventionnelle des OA

OA en interaction	2s-2s	2s-2p <sub>x</sub>	2s-2p <sub>y</sub>	2s-2p <sub>z</sub>
Schéma				
Recouvrement				

OA en interaction	2p <sub>z</sub> -2p <sub>x</sub>	2p <sub>z</sub> -2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub> -2p <sub>z</sub>	2p <sub>x</sub> -2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub> -2p <sub>y</sub>	2p <sub>x</sub> -2p <sub>y</sub>
Schéma						
Recouvrement						

OA	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
Symétrie par rapport à (xOz)				
Symétrie par rapport à (yOz)				

Les interactions entre OA à considérer sont donc :

- Deux interactions à 2 OA :
- Une interaction à 4 OA :

### **Second critère : critère énergétique d'interaction**

Seules les OA d'énergie voisine peuvent interagir. On peut négliger l'interaction entre deux OA si la différence d'énergie est trop élevée (au-delà d'environ 10 eV).

Energie des OA des éléments de la 2<sup>ème</sup> période

OA	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E(2s)$ en eV	-5,4	-9,4	-12,9	-16,6	-20,3	-28,7	-37,2	-47,7
$E(2p)$ en eV	-3,5	-6	-8,3	-11,3	-14,5	-13,6	-17,4	-21,6

Pour les atomes O, F et Ne, on néglige l'interaction 2s-2p<sub>z</sub> car l'énergie des OA est très différente : le diagramme est dit **non corrélé**.

Pour les autres atomes de la 2<sup>ème</sup> période, l'interaction 2s-2p<sub>z</sub> ne peut pas être négligée : le diagramme est dit **corrélé**.

## **2. Force des recouvrements**

La valeur du recouvrement S est d'autant plus élevée que les deux OA peuvent prendre simultanément des valeurs importantes dans les mêmes régions de l'espace. S dépend donc de :

- La nature des OA et des atomes mis en jeu : les O.A contractées donnent à distance égale des recouvrements moins importants que des orbitales diffuses.

**Exemple :** les O.A de l'atome d'oxygène sont par exemple plus contractées que celles de l'atome de carbone.

- La distance inter-atomique : plus la distance inter-atomique est grande plus le recouvrement entre deux fonctions centrées sur chaque atome est faible.
- La nature du recouvrement : un recouvrement axial est toujours plus fort qu'un recouvrement latéral.

**Exemple :** Le recouvrement entre les OA 2p<sub>x</sub> et entre les OA 2p<sub>y</sub> n'est pas un recouvrement axial mais se fait de part et d'autre de l'axe internucléaire.

**Définition :** Un orbitale est de type  $\pi$  lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait de part et d'autre de l'axe internucléaire.

Ainsi, une liaison  $\sigma$  est plus forte qu'une liaison  $\pi$ . Il en résulte une **stabilisation plus forte des OM pour un recouvrement axial que pour un recouvrement latéral**.

## **3. Construction du diagramme non corrélé : O, F et Ne**

Dans le cas du diagramme non corrélé, il y a 4 interactions à prendre en compte :

- 
- 
- 
- 

Rappels :

- Le nombre d'OM formées est toujours égal au nombre d'OA qui interagissent
- La déstabilisation d'une OM antiliante est toujours supérieure à la stabilisation de l'OM liante correspondante.
- Schématisation des OM : par juxtaposition des OA avec les signes et la taille convenable ; la taille des OA renseigne sur la valeur des coefficients des OA dans la fonction d'onde de l'OM

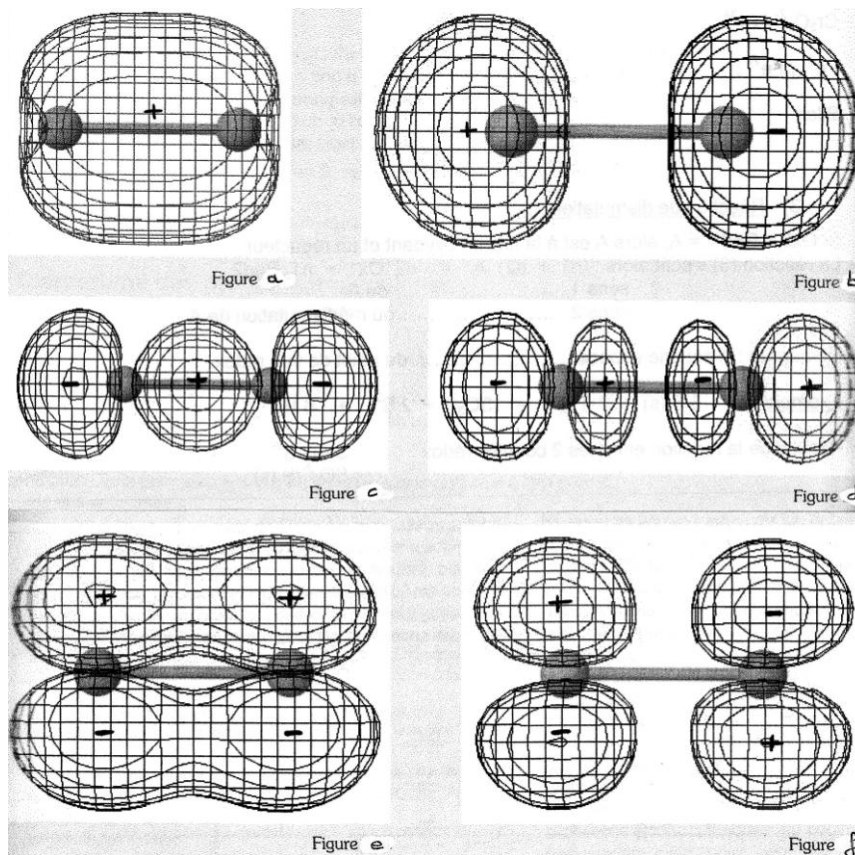


**Remarque :** Le recouvrement axial étant plus important que le recouvrement latéral, l'OM  $\sigma_z$  est plus basse en énergie que les  $\pi_x$  et  $\pi_y$  et l'OM  $\sigma_z^*$  est plus haute en énergie que les  $\pi_x^*$  et  $\pi_y^*$ .

**Pour s'entraîner :**

Les courbes d'isodensité de certaines OM de  $O_2$  ( $Oz$  étant l'axe internucléaire) sont fournies ci-dessous :

- Indiquer la nature liante/antiliante, la symétrie  $\sigma/\pi$  de ces OM.
- Leur attribuer une énergie :  $-43,2 eV$  ;  $-33 eV$  ;  $-19,9 eV$  ;  $-18,9 eV$  ;  $-12,7 eV$  ;  $+4,2 eV$ .
- Donner la représentation conventionnelle des OM b, c et e.



## 4. Construction du diagramme corrélé : Li, Be, B, C et N

Pour construire un diagramme corrélé, les interactions entre OA à considérer sont :

- Deux interactions à 2 OA :
- Une interaction à 4 OA :

L'interaction à 4 OA conduit à 4 OM :  $\sigma_1, \sigma_2^*, \sigma_3$  et  $\sigma_4^*$ .

La conséquence est que les niveaux d'énergie des OM  $\sigma_3$  et  $\pi_x/\pi_y$  sont inversés.

Il y a « mélange » d'OA sur un même atome (2s et 2p<sub>z</sub> de l'atome A). La représentation de l'OM tient compte de cette superposition d'OA :

## 5. Applications

**Exemple :** étude de O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub>

Molécule	O <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>
Longueur de liaison	121 pm	110 pm
Energie de liaison (kJ/mol)	493	940
Nombre d'électrons de valence		
Configuration électronique		
Ordre de liaison		
Représentation de Lewis		
Propriétés magnétiques		

## V. Diagramme de molécules type AH (A sur la 2<sup>ème</sup> période)

### 1. Choix des interactions

Choix des OA à prendre en compte :

- Pour l'hydrogène : 1s
- Pour A sur la 2<sup>ème</sup> période : 2s et 3 OA 2p

Choix du repère d'étude

Etude des différents recouvrements en utilisant la représentation conventionnelle des OA

OA en interaction	1s(H)-2s(A)	1s(H)-2p <sub>x</sub> (A)	1s(H)-2p <sub>y</sub> (A)	1s(H)-2p <sub>z</sub> (A)
Schéma				
Recouvrement				

Etude des recouvrements en utilisant les éléments de symétrie de la molécule

OA	1s(H)	2s(A)	2p <sub>x</sub> (A)	2p <sub>y</sub> (A)	2p <sub>z</sub> (A)
Symétrie par rapport à (xOz)					
Symétrie par rapport à (yOz)					

Conclusion :

-  
-

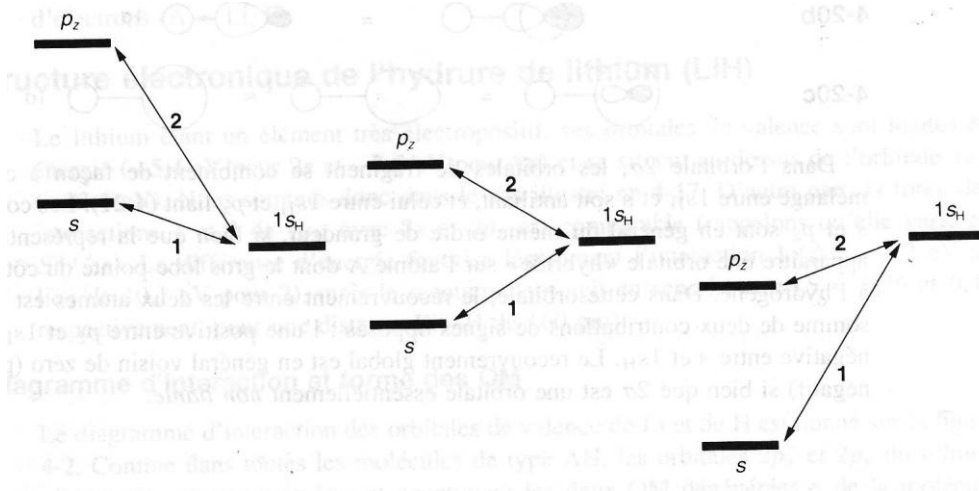
Energie des OA

Pour A élément de la 2<sup>ème</sup> période

OA	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E(2s)$ en eV	-5,4	-9,4	-12,9	-16,6	-20,3	-28,7	-37,2	-47,7
$E(2p)$ en eV	-3,5	-6	-8,3	-11,3	-14,5	-13,6	-17,4	-21,6

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

On aboutit à trois cas :



## 2. Diagramme d'OM de LiH

**Définition :** Une orbitale moléculaire est dite **non liante** si elle n'interagit avec aucune orbitale. L'OM obtenue est identique à l'OA de départ.

A partir du diagramme d'OM, on peut déterminer si la **liaison est polarisée**, ainsi que le **sens du vecteur 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  $+\delta$ .

**Applications :**

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

Polarité de la molécule :

## 3. Diagramme d'OM de HF

**Applications :**

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

Polarité de la molécule :

## VI. Diagramme de molécules type AB (A et B sur la 2<sup>ème</sup> période)

### 1. Choix des interactions

Choix des OA à prendre en compte :

- Pour A sur la 2<sup>ème</sup> période : 2s et 3 OA 2p
- Pour B sur la 2<sup>ème</sup> période : 2s et 3 OA 2p

En analysant les recouvrements comme pour une molécule type  $A_2$ , Les interactions entre OA à considérer sont donc :

- Deux interactions à 2 OA :  $2p_x(A)-2p_x(B)$  et  $2p_y(A)-2p_y(B)$
- Une interaction à 4 OA :  $2s(A)-2s(B)-2p_z(A)-2p_z(B)$

En fonction des énergies des OA, certaines interactions peuvent être négligées.

### 2. Diagramme non corrélé (exemple de ClF)

OA	Cl
$E(3s)$ en eV	-29,1
$E(3p)$ en eV	-13,6

L'écart énergétique entre les OA 2s(F)/3s(Cl) et les OA 2p(F)/3p(Cl) est suffisamment important pour que l'on puisse négliger les interactions entre OA s et p. Le diagramme est de type non corrélé.

#### Applications :

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

Polarité de la molécule :

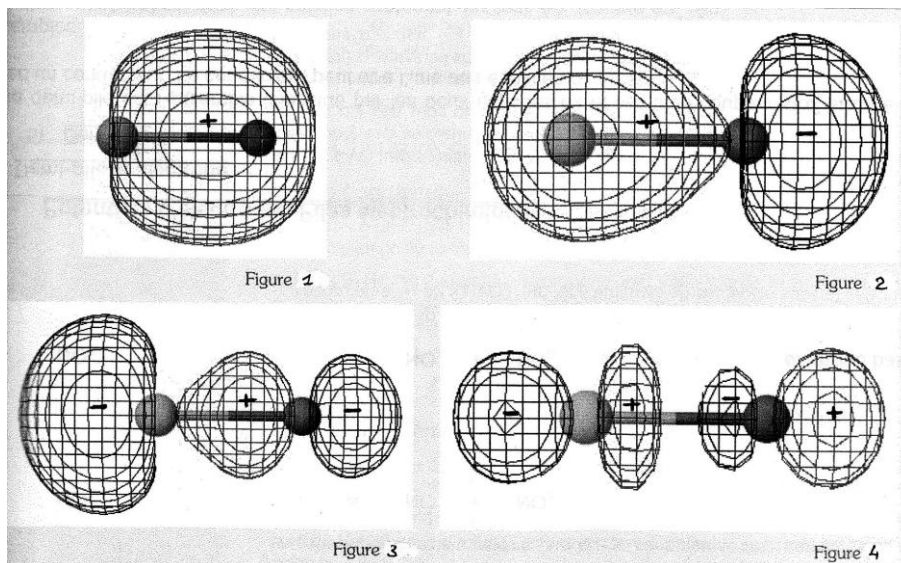
### 3. Diagramme corrélé (exemple de CO)

L'écart énergétique entre les OA  $2s(C)/2s(O)$  et les OA  $2p(C)/2p(O)$  est trop faible pour que l'on puisse négliger les interactions entre OA s et p. Le diagramme est de type corrélé.

Les OM comportent d'autant plus de plans nodaux que leur énergie est élevée :

OM	$1\sigma$	$2\sigma$	$\pi_x$	$\pi_y$	$3\sigma$	$\pi_x^*$	$\pi_y^*$	$4\sigma$
Nombre de plans nodaux	0	1	1	1	2	2	2	3

Les représentations des OM données ci-dessus sont obtenues à l'aide des surfaces d'isodensité données ci-dessous :



- Figure 1 :
- Figure 2 :
- Figure 3 :
- Figure 4 :

## Applications :

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

Polarité de la molécule :

## VII. Théorie des orbitales de fragments

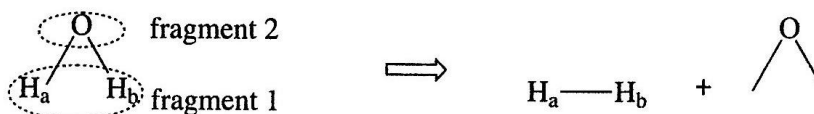
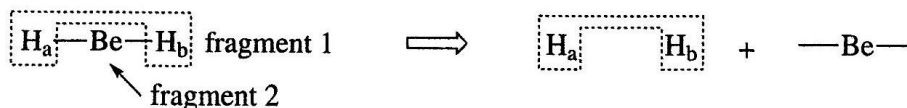
### 1. Généralités, principe de la méthode

Pour construire le diagramme d'OM d'une molécule polyatomique, il n'est plus possible de raisonner en observant les recouvrements deux à deux des OA car plus de deux atomes sont impliqués dans les interactions.

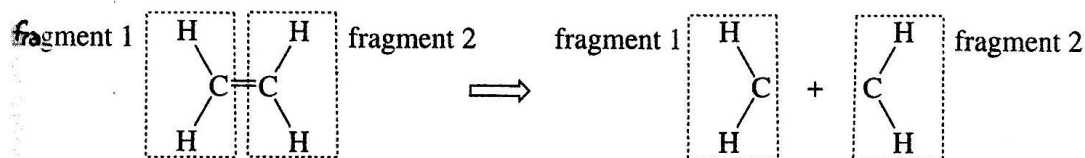
Dans le cas de molécules simples possédant au minimum deux éléments de symétrie, il est possible d'utiliser la méthode des fragments.

**Définition :** Un **fragment** est un groupe fictif d'atomes, qui possède un maximum d'éléments de symétrie communs avec la molécule complète.

#### Exemples :



Fragmentation de  $\text{BeH}_2$  et de  $\text{H}_2\text{O}$



Fragmentation de l'éthylène

Exemples de fragments ne respectant pas la symétrie.

Il faut ensuite construire de diagramme d'OM de chacun des fragments, puis les faire interagir pour obtenir le diagramme d'OM de la molécule complète.

#### Interaction entre les orbitales de fragment

Pour déterminer quelles orbitales de fragment interagissent, les mêmes critères que ceux utilisés pour les molécules diatomiques sont utilisés :

**Critère de recouvrement (de symétrie) :** les deux orbitales interagissent uniquement si leur recouvrement est non nul (= si elles ont les mêmes propriétés de symétrie par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule) ;

**Critère énergétique :** les deux orbitales interagissent uniquement si leur différence d'énergie n'est pas trop élevée.

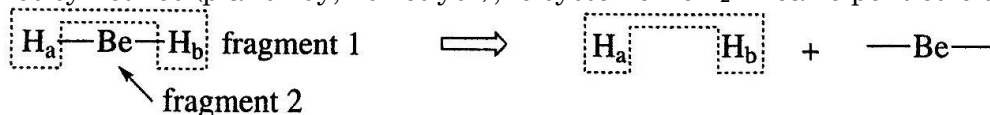
## 2. Diagramme d'OM de AH<sub>2</sub> linéaire (exemple de BeH<sub>2</sub>)

### a. Orbitales de fragment

Choix du repère :

*Fragments retenus :*

Pour respecter les symétries (plans xOy, xOz et yOz), le système BeH<sub>2</sub> linéaire peut être décomposé en :



*Diagramme d'orbitales du fragment H<sub>2</sub> étiré :*

Comme les atomes sont éloignés, les recouvrements entre les OA 1s restent faibles donc les énergies des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont voisines et proches de l'énergie de l'OA 1s de H ( $-13,6 \text{ eV}$ )

*Diagramme d'orbitales du fragment Be :*

Nous utiliserons les OA de valence 2s et 2p (respectivement  $-9,4 \text{ eV}$  et  $-6,0 \text{ eV}$ )

### b. Recouvrements entre orbitales de fragment

Orbitales de fragment	$\sigma$	$\sigma^*$	2s(Be)	2p <sub>x</sub> (Be)	2p <sub>y</sub> (Be)	2p <sub>z</sub> (Be)
Symétrie par rapport à xOy						
Symétrie par rapport à xOz						
Symétrie par rapport à yOz						

Les interactions à considérer sont :

- Une interaction à deux orbitales :
- Une interaction à deux orbitales :
- Deux orbitales non liantes :



### c. Diagramme d'OM

#### Applications :

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

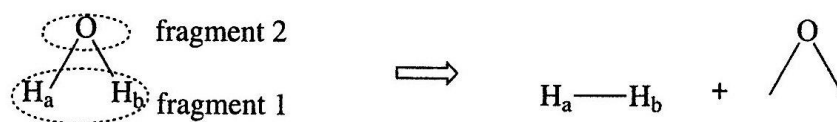
### 3. Diagramme d'OM de AH<sub>2</sub> coudé (exemple de H<sub>2</sub>O)

#### a. Orbitales de fragment

Choix du repère :

*Fragments retenus :*

Pour respecter les symétries (plans xOz et yOz), le système H<sub>2</sub>O linéaire peut être décomposé en :



*Diagramme d'orbitales du fragment H<sub>2</sub> étiré :*

Comme les atomes sont éloignés, les recouvrements entre les OA 1s restent faibles donc les énergies des orbitales  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont voisines et proches de l'énergie de l'OA 1s de H ( $-13,6 \text{ eV}$ )

*Diagramme d'orbitales du fragment O :*

Nous utiliserons les OA de valence 2s et 2p (respectivement  $-32,4 \text{ eV}$  et  $-15,9 \text{ eV}$ )

### *b. Recouvrements entre orbitales de fragment*

Orbitales de fragment	$\sigma$	$\sigma^*$	2s(O)	2p <sub>x</sub> (O)	2p <sub>y</sub> (O)	2p <sub>z</sub> (O)
Symétrie par rapport à xOz						
Symétrie par rapport à yOz						

Les interactions à considérer sont :

- Une interaction à trois orbitales :
- Une interaction à deux orbitales :
- Une orbitale non liante :

### *c. Diagramme d'OM*

#### Applications :

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

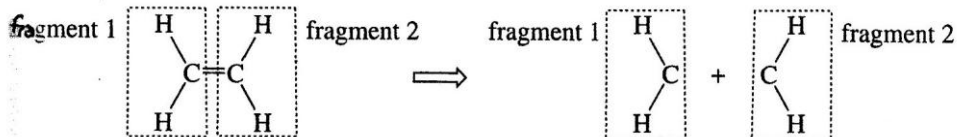
## 4. Diagramme d'OM de l'éthène

### a. Orbitales de fragment

Choix du repère :

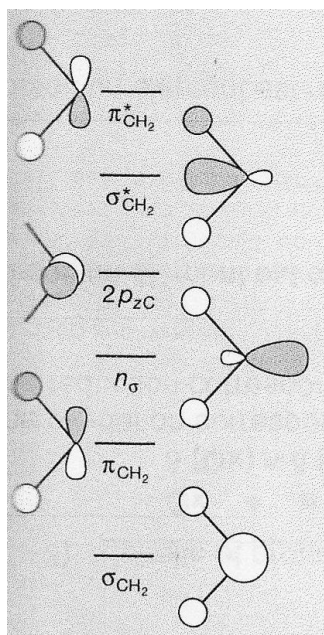
*Fragments retenus :*

Pour respecter les symétries (plans  $xOy$  et  $xOz$ ), le système éthène peut être décomposé en :



*Diagramme d'orbitales du fragment  $CH_2$  :*

La forme et les énergies des OM des fragments  $CH_2$  sont analogues aux OM de  $H_2O$ , sachant que pour le carbone on a les OA de valence  $2s$  et  $2p$  (respectivement  $-19,4 eV$  et  $-10,7 eV$ ).



### b. Interactions entre orbitales de fragment

On simplifie la construction du diagramme d'OM en ne considérant que les interactions entre orbitales de même énergie. Par ailleurs, nous n'étudierons pas les interactions faisant intervenir les orbitales antiliantes  $\sigma_{CH_2}^*$  et  $\pi_{CH_2}^*$  qui conduisent à des OM de haute énergie. L'étude des OM de l'éthène se ramène donc à 4 interactions de deux orbitales de fragments.

### c. *Diagramme d'OM*

#### Applications :

Configuration électronique :

Ordre de liaison :

Représentation de Lewis :

Les OM formées par interactions des  $\sigma_{CH_2}$  ou  $\pi_{CH_2}$  (une liante et une antiliante) ne contribuent globalement pas à la description des liaisons C=C. Dans ces OM, le recouvrement entre C et H est liant et ces OM décrivent les 4 liaisons C – H.

L'OM  $\sigma_{CC}$  obtenue par interaction liante avec recouvrement axial des orbitales  $n_\sigma$  caractérise la première liaison C/C (liaison  $\sigma$ ). L'OM  $\pi_{CC}$  obtenue par interaction liante avec recouvrement latéral des orbitales  $2p_{zC}$  caractérise la deuxième liaison CC (liaison  $\pi$ ).

La méthode VSEPR prévoit que l'environnement spatial de chaque carbone  $C(AX_3)$  est trigonal plan mais ne prévoit pas la planéité globale de l'édifice. Dans le cas où les deux fragments  $CH_2$  sont dans des plans perpendiculaires, les interactions entre  $2p_{zC}$  ne sont plus possibles (car orbitales de fragments orthogonales) et la liaison  $\pi$  n'existe plus. Cela explique le blocage à la libre rotation autour de C=C.

## 5. Orbitales frontalières HO et BV

Nous utiliserons, en particulier, les diagrammes d'OM pour étudier la réactivité des molécules. Dans ce cas, deux OM sont intéressantes.

#### **Définition : Orbitales frontalières**

L'OM occupée de plus haute énergie est appelée **haute occupée (HO)** ou **HOMO** (Highest Occupied Molecular Orbital)

L'OM vide de plus basse énergie est appelée **basse vacante (BV)** ou **LUMO** (Lowest Unoccupied Molecular Orbital)

#### Exemples :

Identifier HO et BV sur  $H_2$ , LiH, HF, CO,  $H_2O$ , éthène