

# Q\_2 : ORBITALES MOLÉCULAIRES

## VERSION ÉTUDIANTS

<b>INTRODUCTION :</b>	<b>3</b>
<b>I- Approximations fondamentales</b>	<b>3</b>
A- Approximation de Born-Oppenheimer	3
B- Approximation monoélectronique	4
C- Méthode CLOA	4
<b>II- Diagramme d'OM d'espèces diatomiques de la première période</b>	<b>5</b>
A. Interaction de deux orbitales atomiques de même nature : exemple de la molécule H <sub>2</sub>	5
1. Position du problème	5
2. Diagramme d'orbitales moléculaires obtenu pour la molécule de dihydrogène	5
3. Règles qualitatives simples déduites de ce diagramme	6
4. Représentation graphique conventionnelle des orbitales moléculaires	6
B. Configuration électronique et ordre de liaison	7
1. Règles de remplissage :	7
2. Indice de liaison	7
C. Cas d'un diagramme hétéronucléaire : HHe <sup>+</sup> d'espèces hétéronucléaires : analogie avec les espèces déduites	8
1. Position du problème	8
2. Diagramme d'OM de HHe <sup>+</sup> , calculé par ordinateur	8
3. Règles qualitatives simples qui peuvent-être déduites de ce diagramme	8
4. Analyse du diagramme d'OM :	9
<b>III- Diagramme d'OM d'espèces diatomiques de la deuxième période</b>	<b>9</b>
A- Principe de construction du diagramme d'OM pour les molécules homonucléaires : exemple du dioxygène	9
1. Choix des orbitales atomiques à considérer pour la construction des OM du dioxygène :	9
2. Diagramme d'OM de O <sub>2</sub> , calculé par ordinateur	9
3. Représentation graphique conventionnelle des orbitales moléculaires pour la molécule de dioxygène	11
4. Raisonement pour savoir si deux orbitales atomiques se recouvrent	12
a. Premier critère	12
B- Exemple d'un diagramme corrélé : diagramme d'OM du diazote	14
C- Cas d'une molécule diatomique hétéronucléaire	17
1. Étude de la molécule HF :	17
a. Construction du diagramme d'OM de la molécule HF	17
b. Analyse du diagramme d'OM de la molécule HF	17
c. Comparaison avec la théorie de Lewis	18
2. Étude de la molécule LiH	18
a. Diagramme d'OM de LiH, calculé par ordinateur	18
b. Construction du diagramme d'OM	18
c. Analyse du diagramme d'OM de la molécule LiH	18
3. Application : Étude du monoxyde de carbone CO	19
<b>IV- Orbitales moléculaires de molécules complexes : principe de la méthode des fragments</b>	<b>21</b>

A. Principe de la méthode des fragments	21
B. Exemple avec la molécule d'éthène	21
1. Choix de la fragmentation :	21
2. Orbitales de fragment à considérer	22
3. Prévion des orbitales qui peuvent interagir ensemble	22
4. Diagramme d'OM du carbène	23
5. Comparaison avec la formule de Lewis	23
6. Diagramme d'OM de l'éthène :	24
7. Comparaison avec la formule de Lewis de l'éthène :	24

## **INTRODUCTION :**

- Pour décrire une molécule, nous disposons déjà d'une théorie : le **modèle de Lewis**, qui propose une **vision localisée des électrons** que ce soit entre deux atomes ou « sur » un atome sous la forme de doublet non liant. La **théorie de la mésomérie** permet d'étendre quelque peu ce concept en indiquant que des électrons peuvent être délocalisés sur plusieurs centres.

Cette théorie est largement utilisée, notamment en chimie organique. Pourtant, certaines observations restent inexpliquées :

- Nous avons étudié dans le premier chapitre de l'année les dérivés éthyléniques et nous avons notamment indiqué que **l'éthène est une molécule plane**. Ce résultat n'est pourtant pas du tout prévisible à l'aide du modèle de Lewis et de la géométrie VSEPR.
- Un résultat très connu est que **le dioxygène est paramagnétique**, ce qui signifie qu'il existe des électrons célibataires dans cette molécule. Pourtant, lorsque l'on écrit la formule de Lewis du dioxygène, on n'indique aucun électron célibataire...

Le but de ce chapitre va donc être **d'utiliser les concepts de mécanique quantique** pour pouvoir **décrire avec plus de précision la liaison chimique**.

- Tout comme dans le cas des atomes polyélectroniques, la **résolution de l'équation de Schrödinger se révèle impossible** lors de l'étude d'une molécule. Plusieurs **approximations** vont donc être mises en place pour obtenir une solution approchée de l'équation.

L'objectif de ce chapitre va donc être **d'obtenir des fonctions d'onde approchées**, solution de l'équation de Schrödinger, permettant de **décrire l'ensemble des électrons appartenant à des atomes engagés dans la molécule**. Le concept d'orbitale atomique va être étendu à celui **d'orbitales moléculaires (OM)**, une fonction d'onde se développant sur l'ensemble des atomes engagés dans la molécule.

### **Objectifs :**

- Utiliser la méthode CLOA pour construire des orbitales moléculaires
- Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'OA de même type
- Exploiter un diagramme d'OM et comparer les informations obtenues à celles fournies par la théorie de Lewis

# I- Approximations fondamentales

## A- APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

- Première chose à remarquer lorsque l'on étudie les molécules : la **masse des noyaux est environ 2000 fois plus importante que la masse des électrons**.

$$m_e = 9,11 \times 10^{-31} \text{ kg}$$

$$m_n = 1,67 \times 10^{-27} \text{ kg}$$

Ainsi, la **dynamique des noyaux est beaucoup plus lente** que celle des électrons.

Considérons par exemple la molécule de dihydrogène : si les deux noyaux s'éloignent très lentement, le nuage électronique va "quasi-instantanément" s'adapter à la nouvelle disposition des noyaux.

Il est donc possible de supposer que **les noyaux sont immobiles**.

### • Approximation de Born – Oppenheimer :

La **fonction d'onde**, qui dépend a priori de la position des noyaux, notée  $R_i$ , et de la position des électrons, notée  $r_i$ , peut être **découplée** ainsi :

$$\Psi_{\text{Totale}}(R_i, r_i) = \Psi_{\text{Noyaux}}(R_i) \times \Psi_{\text{Électrons}}(r_i)$$

La fonction  $\Psi_{\text{Électrons}}(r_i)$  est la **fonction d'onde associée au comportement des électrons en interaction avec les noyaux fixes**. C'est à cette fonction d'onde que nous allons nous intéresser par la suite.

Remarque : La position des noyaux n'est plus qu'un simple paramètre intervenant dans la fonction d'onde électronique.

## B- APPROXIMATION MONOÉLECTRONIQUE

- Le principe de l'approximation monoélectronique a été développée lors de l'étude des atomes polyélectroniques. Nous en rappelons les résultats les plus importants.

L'**approximation monoélectronique** consiste à supposer que la **fonction d'onde électronique**  $\Psi_{\text{Électrons}}$  **peut s'écrire comme le produit de N fonctions d'ondes**  $\Phi_i$  **ne dépendant que des variables de position d'un seul électron** :

$$\Psi_{\text{Électrons}}(r_1, r_2, \dots, r_N) = \Phi_1(r_1) \Phi_2(r_2) \dots \Phi_N(r_N)$$

Il est également possible de déduire facilement l'énergie électronique à partir de cette approximation :

$$E_{\text{Electronique}} = \sum_{\text{Électron } i} E_i$$

- Les fonctions d'ondes  $\Phi_i$  qui décrivent le comportement d'un seul électron sont appelées **orbitales moléculaires**.

Une **orbitale moléculaire** est une fonction d'onde monoélectronique, solution approchée de l'équation de Schrödinger, se développant sur l'ensemble des atomes engagés dans la molécule.

Reste à trouver une expression/une représentation pour ces orbitales moléculaires  $\chi_i$ .

## C- MÉTHODE CLOA

- Pour décrire les orbitales moléculaires, une idée serait de se resservir des orbitales atomiques.

La **méthode LCAO** (Linear Combination of Atomic Orbital) ou CLOA (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques) consiste à **écrire les orbitales moléculaires comme une combinaison linéaire de l'ensemble des orbitales atomiques des différents atomes de la molécule**.

$$\Phi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

Cette méthode est mathématiquement correcte. On notera cependant que la somme contient une infinité de termes ... Pour que le calcul soit moins fastidieux (et tout simplement réalisable), on tronque cette somme.

On suppose qu'une orbitale moléculaire peut être obtenue par **combinaison linéaire des orbitales atomiques associées aux électrons de valence des atomes de la molécule**. Les orbitales atomiques vacantes mais de même nombre quantique principal que les orbitales associées aux électrons de valence sont également incluses.

C'est bien dans la troncature que réside l'approximation.

### **BILAN**

- **Différence de masse et mouvement relatif** : Les noyaux sont environ 2000 fois plus lourds que les électrons, donc leur mouvement est beaucoup plus lent.
- **Approximation de Born–Oppenheimer** : On suppose que les noyaux sont fixes pendant le mouvement des électrons. Les électrons évoluent dans le champ des noyaux immobiles. La fonction d'onde totale est séparée en un produit :

$$\Psi_{\text{Totale}}(R_1, \dots, R_k, r_1, \dots, r_n) = \Psi_{\text{Noyaux}}(R_1, \dots, R_k) \times \Psi_{\text{Électrons}}(r_1, \dots, r_n)$$

- **Approximation monoélectronique** : La fonction d'onde électronique totale est approximée comme un produit de fonctions ne dépendant que d'un électron :

$$\Psi_{\text{Électrons}}(r_1, \dots, r_i, \dots, r_n) = \Phi_{\text{Électron } 1}(r_1) \times \dots \times \Phi_{\text{Électron } i}(r_i) \times \dots \times \Phi_{\text{Électron } n}(r_n)$$

Chaque électron est décrit par une orbitale moléculaire.

L'énergie électronique peut alors s'écrire :  $E_{\text{Electronique}} = \sum_{\text{Électron } i} E_i$

- **Définition d'une orbitale moléculaire** : Une orbitale moléculaire est une fonction d'onde monoélectronique décrivant le comportement d'un électron délocalisé sur l'ensemble de la molécule.
- **Méthode CLOA** (Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques)  
Les orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$\Phi_{\text{Électron } i}(r_i) = \sum_j c_{ij} \chi_j \text{ où } \chi_j \text{ est une orbitale d'un des atomes de la molécule}$$

- **Approximation dans la méthode CLOA** : Troncature de la somme : on ne conserve que les **orbitales atomiques de valence** et les orbitales atomiques vacantes de même nombre quantique principal.

### **OCM**

1. Dans le cadre de l'approximation de Born–Oppenheimer, quelle est l'hypothèse principale justifiant la séparation du mouvement des noyaux et des électrons ?
  - A. Les noyaux ont la même masse que les électrons
  - B. Les noyaux se déplacent beaucoup plus vite que les électrons
  - C. Les électrons s'adaptent instantanément à la position des noyaux
  - D. Les électrons et les noyaux ont des vitesses comparables
2. La fonction d'onde totale dans l'approximation de Born–Oppenheimer s'écrit :
  - A. Une somme de fonctions nucléaires et électroniques
  - B. Un produit entre une fonction électronique et une fonction nucléaire
  - C. Une intégrale de fonctions couplées électron-noyau
  - D. Une seule fonction dépendant simultanément de toutes les coordonnées
3. L'approximation monoélectronique suppose que :
  - A. Chaque électron est indépendant des autres
  - B. Les électrons interagissent fortement entre eux
  - C. La fonction d'onde dépend uniquement des noyaux
  - D. Les électrons occupent tous la même orbitale
4. Quelle est la conséquence directe de l'approximation monoélectronique sur l'énergie électronique totale ?
  - A. Elle devient nulle
  - B. Elle est la somme des énergies de chaque électron
  - C. Elle est la moyenne des énergies orbitales
  - D. Elle dépend uniquement des noyaux
5. Une orbitale moléculaire est définie comme :
  - A. Une fonction d'onde atomique localisée sur un atome
  - B. Une combinaison de fonctions nucléaires
  - C. Une fonction d'onde monoélectronique délocalisée sur toute la molécule
  - D. Une fonction de spin associée à un électron

6. Dans la méthode CLOA, une orbitale moléculaire est exprimée comme :
- Une combinaison linéaire d'orbitales atomiques
  - Une somme d'orbitales électroniques indépendantes
  - Une intégrale sur les fonctions nucléaires
  - Un produit d'orbitales atomiques
7. Dans l'expression  $\Phi_{\text{électron } i}(r_i) = \sum_j c_{ij} \chi_j$  le coefficient  $c_{ij}$  représente :
- La charge du noyau j
  - Le poids de l'orbitale atomique j dans l'orbitale moléculaire i
  - L'énergie de l'orbitale atomique j
  - La distance interatomique
8. Quelle est la principale approximation introduite par la méthode CLOA ?
- L'ignorance du spin des électrons
  - La négligence du potentiel nucléaire
  - La prise en compte de toutes les orbitales atomiques possibles
  - La troncature de la somme aux seules orbitales atomiques de valence
9. Dans l'approche CLOA, pourquoi inclut-on les orbitales vacantes de même nombre quantique principal ?
- Pour simplifier le calcul
  - Pour améliorer la description de la délocalisation électronique
  - Pour supprimer les interactions entre électrons
  - Pour éliminer les orbitales de cœur
10. Parmi les fonctions d'ondes suivantes, dire laquelle est une orbitale moléculaire
- $\Psi_{\text{Totale}}(R_1, \dots, R_k, r_1, \dots, r_n)$
  - $\Psi_{\text{électrons}}(r_1, \dots, r_i, \dots, r_n)$
  - $\Phi_{\text{électron } i}(r_i)$
  - $\chi_j$

## II- Diagramme d'OM d'espèces diatomiques de la première période

L'objectif dans cette partie est d'analyser des diagrammes d'orbitales moléculaires calculés à l'aide d'ordinateurs, dans le but d'extraire des règles simples permettant de retrouver qualitativement les mêmes résultats.

### A. INTERACTION DE DEUX ORBITALES ATOMIQUES DE MÊME NATURE : EXEMPLE DE LA MOLÉCULE $H_2$

#### 1. Position du problème

- Pour commencer, considérons un édifice diatomique simple : **la molécule  $H_2$** . Il est constitué de deux protons et de deux électrons.

Orbitales atomiques à considérer pour construire les orbitales moléculaires :

En vertu de ce qui a été dit précédemment, **seules les orbitales atomiques 1s** pourront être utilisées pour décrire les orbitales moléculaires de cet édifice, puisqu'il s'agit de l'orbitale atomique dans laquelle se trouve l'électron de valence de l'hydrogène.

Les orbitales moléculaires vont être cherchées sous cette forme :

$$\phi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

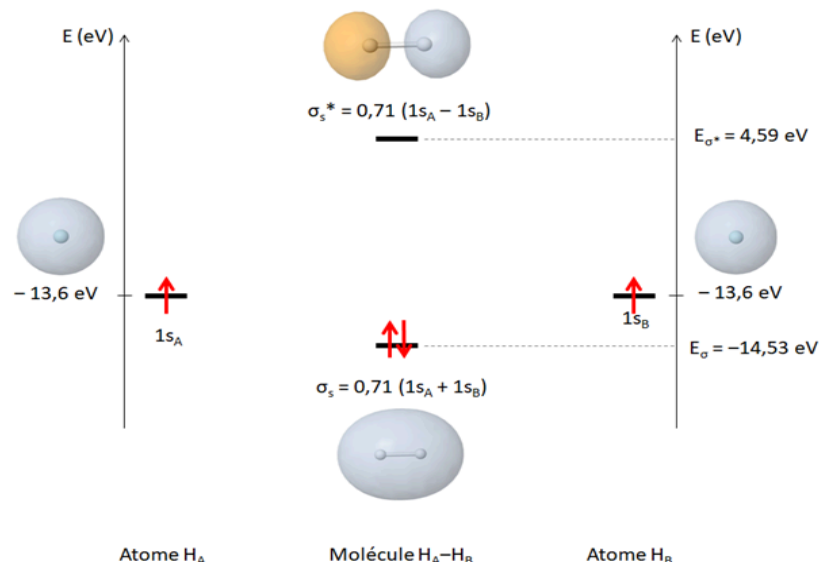
avec  $1s_A$  l'orbitale 1s centrée sur l'atome d'hydrogène A

et  $1s_B$  l'orbitale 1s centrée sur l'atome d'hydrogène B

#### 2. Diagramme d'orbitales moléculaires obtenu pour la molécule de dihydrogène

- Voici le **diagramme d'orbitales moléculaires obtenu pour la molécule de dihydrogène** par calcul informatique.

Les figures représentées correspondent à des **surfaces d'isodensité**, à l'image de ce qui était représenté pour les orbitales atomiques.



### 3. Règles qualitatives simples déduites de ce diagramme

#### Règles qualitatives simples qui peuvent être déduites de ce diagramme :

- La **combinaison linéaire de deux orbitales atomiques** conduit à **deux orbitales moléculaires (OM)**.
- Dans l'orbitale moléculaire  $\sigma_s$ , les amplitudes des OA s'ajoutent. On dit que **les OA sont en phase**. Cette OM correspond à une forte densité de probabilité de présence de l'électron entre les deux noyaux : on parle d'**orbitale moléculaire liante**. Cette OM décrit donc bien une **liaison covalente**.

D'un point de vue énergétique, **l'énergie de l'orbitale moléculaire liante est abaissée** par rapport à l'énergie d'un électron dans une des orbitales atomiques

Dans l'orbitale moléculaire  $\sigma_s^*$ , les amplitudes des OA se soustraient. On dit que **les OA sont en opposition de phase**. Cette OM correspond à une densité de probabilité de présence de l'électron nulle entre les deux noyaux : on observe la présence d'un plan nodal entre les deux noyaux. On parle d'**orbitale moléculaire antiliante**, que l'on notera de manière générale avec une étoile \*.

D'un point de vue énergétique, **l'énergie de l'orbitale moléculaire antiliante est augmentée** par rapport à l'énergie d'un électron dans une des orbitales atomiques.

**La déstabilisation de l'orbitale moléculaire antiliante est toujours plus grande que la stabilisation de l'orbitale moléculaire liante.**

On remarque que les deux orbitales moléculaires pour la molécule de dihydrogène sont invariantes par rotation autour de l'axe internucléaire : on parle de **symétrie axiale** autour de cet axe.

Une telle orbitale moléculaire est appelée **orbitale moléculaire de symétrie  $\sigma$** , d'où le nom qui lui est donné.

### 4. Représentation graphique conventionnelle des orbitales moléculaires

Il est courant de donner une **représentation graphique des orbitales moléculaires**, tenant compte des principales caractéristiques de cette OM :

- La nature des OA de la combinaison linéaire réalisée
- La valeur absolue des coefficients de la combinaison linéaire
- Le signe relatif des coefficients de la combinaison linéaire

Le **diagramme d'orbitales moléculaires** est un **diagramme énergétique** dans lequel apparaissent les **énergies des OA**, celles de OM ainsi que la **représentation conventionnelle des orbitales moléculaires**.

**C'est à vous !** Tracer l'allure du diagramme d'orbitale moléculaire du dihydrogène de manière 'qualitative'.

## B. CONFIGURATION ÉLECTRONIQUE ET ORDRE DE LIAISON

Une fois le diagramme d'orbitales moléculaires obtenu, il reste à placer les électrons de la molécule dans les différentes orbitales moléculaires.

### 1. Règles de remplissage :

- **Principe de Pauli** : pas plus de deux électrons par orbitale moléculaire, l'un ayant un spin  $+\frac{1}{2}$  et l'autre un spin  $-\frac{1}{2}$ .
- On remplit les orbitales moléculaires **par ordre croissant d'énergie**.
- **Règle de Hund** : Pour remplir des OM de même énergie, les électrons sont placés de sorte à maximiser le moment magnétique de spin électronique total du système.

*Exemple* : Pour la molécule de dihydrogène, la configuration électronique est :  $(\sigma_s)^2$

### 2. Indice de liaison

- Le diagramme d'OM permet également d'avoir un certain nombre d'informations sur la **liaison chimique** liant les deux atomes.

#### **Indice de liaison (ou ordre de liaison) :**

On définit l'**indice de liaison**, noté  $i$ , par :

$$i = \frac{1}{2} (n - n^*)$$

avec  $n$  le nombre d'électrons dans une OM liante (appelés **électrons liants**)

et  $n^*$  le nombre d'électrons dans une OM antiliante (appelés **électrons antiliants**)

*Exemple* : Le dihydrogène a un indice de liaison de 1. C'est cohérent avec la théorie de Lewis : lorsque l'on écrit la formule de Lewis, on indique une liaison simple entre les 2 hydrogènes.

#### Analyse plus approfondie :

A partir du diagramme d'OM fourni, il est possible d'analyser d'autres espèces diatomiques de la première période comme  $H_2^+$  mais aussi les diagrammes de  $He_2^+$  et  $He_2$  qui sont construits d'une façon tout à fait analogue, la seule différence étant l'énergie de l'OA 1s d'origine.

Entité	$H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$He_2$
Configuration électronique	$(\sigma_s)^1$	$(\sigma_s)^2$	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^1$	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2$
$i$	1/2	1	1/2	0
$\ell$ (pm)	106	74	108	-
D (kJ.mol <sup>-1</sup> )	256	432	251	-

Un indice de liaison égal à 0 témoigne de l'impossibilité de former la liaison étudiée : la molécule de dihélium n'existe pas ! En effet, l'hélium est un gaz noble.

### Longueur de liaison

D'après les résultats expérimentaux, on observe que la longueur de liaison est d'autant plus petite que l'indice de liaison est grand.

### Énergie de liaison (cf définition dans le cours *TM\_I*)

L'énergie de liaison augmente avec l'indice de liaison

### Propriétés électrostatiques

L'existence d'une dissymétrie dans la répartition des charges confèrent à la liaison chimique un **moment dipolaire**.

Cela n'est pas rencontré dans des molécules homonucléaires mais c'est le cas de composés hétéronucléaires comme nous allons maintenant en étudier.

## C. CAS D'UN DIAGRAMME HÉTÉRONUCLÉAIRE : $\text{HHe}^+$ D'ESPÈCES HÉTÉRONUCLÉAIRES : ANALOGIE AVEC LES ESPÈCES DÉDUITES

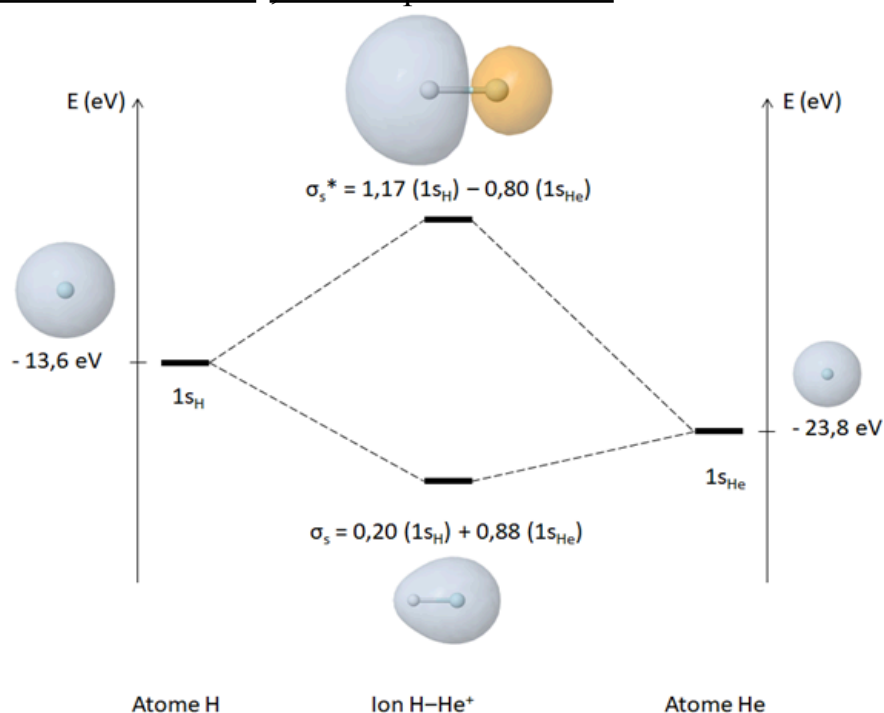
### 1. Position du problème

- Par analogie avec ce qui a été fait précédemment, nous allons étudier le diagramme d'OM d'une espèce hétéronucléaire : l'ion  $\text{HHe}^+$ .

Ce diagramme peut être construit par **interaction de l'orbitale atomique 1s centré sur l'hydrogène et de l'orbitale atomique 1s centré sur l'hélium**, puisqu'il s'agit des OA contenant les électrons de valence de l'hydrogène et de l'hélium.

La différence principale par rapport à ce qui a été fait dans le cas du dihydrogène réside dans le fait que **ces deux OA n'ont pas la même énergie**.

### 2. Diagramme d'OM de $\text{HHe}^+$ , calculé par ordinateur





### 3. Règles qualitatives simples qui peuvent-être déduites de ce diagramme

#### Règles qualitatives simples qui peuvent être déduites de ce diagramme :

- L'interaction de deux OA d'énergie différente conduit à **deux orbitales moléculaires** : une **OM liante** dont l'énergie est inférieure à celle des OA de départ, et une **OM antiliante** dont l'énergie est supérieure à celle des OA de départ.
- **L'OM liante est davantage localisée sur l'atome portant l'OA la plus basse en énergie.**
- L'OM antiliante est davantage localisée sur l'atome portant l'OA la plus haute en énergie.

### 4. Analyse du diagramme d'OM :

Pour ce composé, l'hydrogène apporte un électron de valence, l'hélium en apporte deux. L'ion étant chargé +, il possède 2 électrons.

Ainsi, la **configuration électronique** est :  $(\sigma_s)^2$  et l'**indice de liaison** vaut  $i = 1$ .

On observe de plus que la **charge positive est davantage portée par l'atome d'hydrogène** puisque le nuage électronique est moins localisé sur ce dernier.

#### Bilan

- La construction des **orbitales moléculaires (OM)** permet d'analyser la formation des liaisons à partir des **orbitales atomiques (OA)** de chaque atome.
- Dans la molécule  $H_2$ , seules les orbitales atomiques **1s** des deux atomes d'hydrogène interviennent dans la construction des OM. La combinaison linéaire de deux OA produit **deux OM** :
  - Une **OM liante ( $\sigma$ )** où les amplitudes s'ajoutent (en phase) → forte densité électronique entre les noyaux
  - Une **OM antiliante ( $\sigma^*$ )** où les amplitudes se soustraient (en opposition de phase) → présence d'un plan nodal.

L'**OM liante** a une énergie **plus basse** que les OA initiales (stabilisation), tandis que l'**OM antiliante** a une énergie **plus élevée** (déstabilisation). Les OM de  $H_2$  présentent une **symétrie axiale** autour de l'axe internucléaire, d'où la notation  $\sigma$  (sigma).

Les **règles de remplissage** (Pauli, Hund) s'appliquent aux OM : pour  $H_2$ , la configuration électronique est  $\sigma_1 s^2$ .

L'**indice de liaison** est défini par  $i = \frac{1}{2} \times (n - n^*)$  et indique la force de la liaison :

- $H_2$  :  $i = 1 \rightarrow$  liaison simple
- $H_2^+$  et  $He_2^+$  :  $i = \frac{1}{2} \rightarrow$  liaison plus faible
- $He_2$  :  $i = 0 \rightarrow$  pas de liaison stable.

Lorsque l'indice de liaison augmente, l'énergie de liaison augmente et la longueur de liaison diminue.

Les **molécules homonucléaires** ( $H_2$ ,  $He_2$ ) n'ont pas de moment dipolaire, contrairement aux **molécules hétéronucléaires** (comme  $HHe^+$ ).

Dans  $HHe^+$ , les OA 1s d'H et de He ayant des énergies différentes :

- l'OM liante est plus localisée sur l'atome le plus électronégatif (He)
- l'OM antiliante, sur l'atome le moins électronégatif (H)
- la configuration est  $\sigma_1 s^2$  et l'indice de liaison vaut 1.

#### QCM:

1. Dans la molécule  $H_2$ , quelles orbitales atomiques participent à la formation des orbitales moléculaires ?

- A. 2p
- B. 2s
- C. 1s
- D. 3s

2. La combinaison *en phase* de deux orbitales 1s conduit à :

- A. Une orbitale antiliante  $\sigma^*$
- B. Une orbitale liante  $\sigma$
- C. Une orbitale  $\pi$
- D. Une orbitale non liante

3. L'orbitale moléculaire liante  $\sigma_{1s}$  présente :
  - A. Une densité électronique accrue entre les noyaux
  - B. Un plan nodal entre les noyaux
  - C. Une énergie plus élevée que les OA
  - D. Une répartition électronique sur un seul atome
4. L'orbitale moléculaire antiliante  $\sigma_{1s}^*$  est caractérisée par :
  - A. Une forte densité électronique entre les noyaux
  - B. Une stabilisation de la molécule
  - C. Une énergie plus faible que les OA
  - D. Un plan nodal entre les noyaux
5. La configuration électronique de  $H_2$  est :
  - A.  $\sigma_{1s}^1$
  - B.  $\sigma_{1s}^2$
  - C.  $\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^2$
  - D.  $\sigma_{1s}^1 \sigma_{1s}^1$
6. L'indice de liaison  $i = \frac{1}{2} \times (n - n^*)$  de  $H_2$  vaut :
  - A. 0
  - B.  $\frac{1}{2}$
  - C. 1
  - D. 2
7. Lorsque l'indice de liaison augmente :
  - A. L'énergie de liaison augmente
  - B. La longueur de liaison augmente
  - C. La liaison devient plus faible
  - D. La molécule devient instable
8. Parmi les espèces suivantes, laquelle ne forme pas de liaison stable selon le modèle des OM ?
  - A.  $H_2$
  - B.  $H_2^+$
  - C.  $He_2^+$
  - D.  $He_2$
9. Les molécules homonucléaires (comme  $H_2$ ) :
  - A. Possèdent un moment dipolaire permanent
  - B. Sont apolaires
  - C. Ont une répartition électronique asymétrique
  - D. Sont toujours ioniques
10. Dans la molécule  $HH_2^+$ , l'orbitale liante est :
  - A. Localisée surtout sur He
  - B. Localisée surtout sur H
  - C. Également répartie entre H et He
  - D. Délocalisée sur aucun des deux atomes

### III- Diagramme d'OM d'espèces diatomiques de la deuxième période

Étendons l'étude précédemment effectuée à l'ensemble des molécules constituées d'éléments de la deuxième période du tableau périodique. Comme précédemment, nous commencerons par étudier des **molécules homonucléaires** avant d'élargir l'étude à des **molécules diatomiques hétéronucléaires**.

#### A-PRINCIPE DE CONSTRUCTION DU DIAGRAMME D'OM POUR LES MOLÉCULES HOMONUCLÉAIRES : EXEMPLE DU DIOXYGÈNE

##### 1. Choix des orbitales atomiques à considérer pour la construction des OM du dioxygène :

La configuration électronique de l'oxygène est :  $(1s)^2 (2s)^2 (2p)^4$

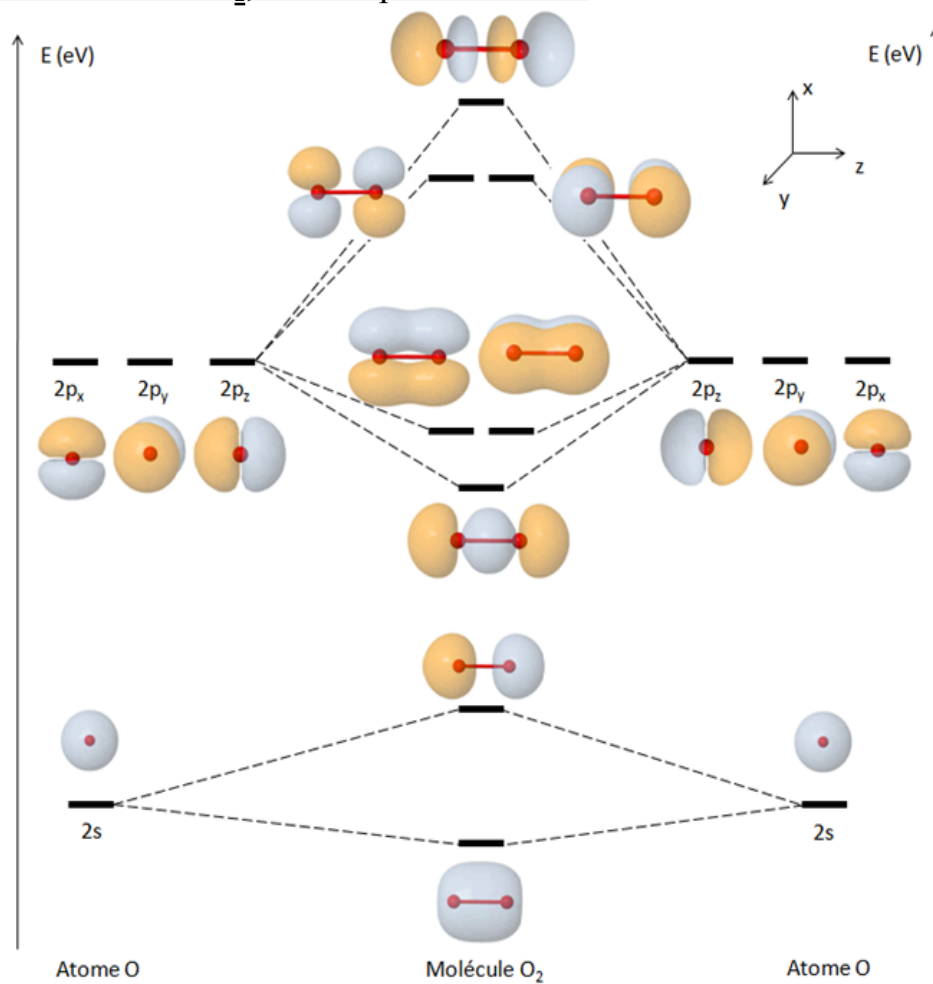
Les **OA à considérer** pour l'étude des OM du dioxygène sont donc les **OA 2s et 2p** de chacun des deux atomes d'oxygène, puisqu'il s'agit des OA contenant les électrons de valence de la molécule.

Une OM du dioxygène s'écrit, selon la théorie LCAO, ainsi :

$$\phi = c_1 2s_A + c_2 2p_{z,A} + c_3 2p_{x,A} + c_4 2p_{y,A} + c_5 2s_B + c_6 2p_{z,B} + c_7 2p_{x,B} + c_8 2p_{y,B}$$

Beaucoup de coefficients à trouver...

## 2. Diagramme d'OM de $O_2$ , calculé par ordinateur



Nous allons voir ensuite comment il est possible d'expliquer ce diagramme.

### 3. Représentation graphique conventionnelle des orbitales moléculaires pour la molécule de dioxygène

**C'est à vous !** Tracer le diagramme d'orbitale moléculaire de O<sub>2</sub>.

• **Un certain nombre d'OA n'ont pas interagi entre elles** : par exemple, aucune interaction n'est observée entre l'OA 2s de l'oxygène A et l'OA 2p<sub>x</sub> de l'oxygène B.

#### Premier critère d'interaction :

Deux OA se combinent si leur recouvrement est non nul.

Dans le cas où deux OA conduisent à un recouvrement nul, elles sont dites **orthogonales**.

*Hors-programme : Qu'est-ce que le recouvrement ?*

En chimie quantique, l'intégrale de recouvrement entre deux orbitales atomiques portées par deux atomes A et B est définie ainsi :

$$S_{AB} = \iiint_{\text{espace}} \Psi_A^* \Psi_B dV$$

Il s'agit d'une concentration d'orbitales d'atomes adjacents dans une région de l'espace.

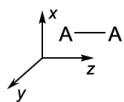
### 4. Raisonnement pour savoir si deux orbitales atomiques se recouvrent

#### a. Premier critère

**Pour savoir si deux orbitales se recouvrent ou non, deux raisonnements sont possibles :**

- **Raisonnement graphiquement**, en dessinant les orbitales atomiques côte à côte et en regardant si « la somme des orbitales atomiques » est positive, négative ou nulle. Ce raisonnement n'est pas très rigoureux, mais il fonctionne très bien en pratique !
- **Deux OA se recouvrent si elles présentent la même symétrie** (l'explication détaillée sort du cadre de ce cours). Il est possible d'analyser le comportement des deux orbitales vis-à-vis des mêmes opérations de symétrie (réflexion par rapport à un plan, rotation autour d'un axe...). Cette méthode est plus rigoureuse même si elle est parfois plus longue à mettre en œuvre.

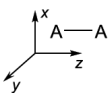
**C'est à vous !** Compléter le tableau suivant et déterminer le recouvrement entre les orbitales atomiques mentionnées.



<p>Entre une OA <math>2s</math> et une <math>2p_x</math></p> <p><math>S &lt; 0</math> <math>S &gt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} = 0</math></p>	<p>Entre une OA <math>2s</math> et une <math>2p_y</math></p> <p><math>S &gt; 0</math> <math>S &lt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} = 0</math></p>	<p>Entre une OA <math>2p_x</math> et une <math>2p_y</math></p> <p><math>S &lt; 0</math> <math>S &gt; 0</math> <math>S &lt; 0</math> <math>S &gt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} = 0</math></p>
<p>Entre une OA <math>2p_z</math> et une <math>2p_x</math></p> <p><math>S &lt; 0</math> <math>S &gt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} = 0</math></p>	<p>Entre une OA <math>2p_z</math> et une <math>2p_y</math></p> <p><math>S &gt; 0</math> <math>S &lt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} = 0</math></p>	

Le recouvrement entre les orbitales  $2s$  et  $2p_x$ ,  $2s$  et  $2p_y$ ,  $2p_x$  et  $2p_y$ ,  $2p_x$  et  $2p_z$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$ , est nul.

**C'est à vous !** Compléter le tableau suivant et déterminer le recouvrement entre les orbitales atomiques mentionnées.

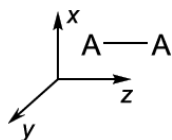


<p>Entre une OA <math>2s</math> et une <math>2s</math></p> <p><math>S &gt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} \neq 0</math></p>	<p>Entre une OA <math>2p_z</math> et une <math>2p_z</math></p> <p><math>S &gt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} \neq 0</math></p>	<p>Entre une OA <math>2s</math> et une <math>2p_z</math></p> <p><math>S &gt; 0</math> <math>S_{\text{tot}} \neq 0</math></p>
--	--	--

Le recouvrement est non nul entre les OA  $2s$  et  $2s$ ,  $2s$  et  $2p_z$ ,  $2p_z$  et  $2p_z$ . Il est de plus observé le long de l'axe internucléaire : on parle de **recouvrement axial**.

Ces orbitales sont invariantes par rotation autour de l'axe internucléaires : ce sont donc des OM de type  $\sigma$

**C'est à vous !** Compléter le tableau suivant et déterminer le recouvrement entre les orbitales atomiques mentionnées.



Entre une OA $2p_x$ et une $2p_x$	Entre une OA $2p_y$ et une $2p_y$

Le recouvrement est non nul entre les OA  $2p_x$  et  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_y$ . Il est observé de façon latérale à l'axe internucléaire.

Dans les deux cas, il existe un plan nodal passant par les deux noyaux atomiques. Les orbitales moléculaires obtenues sont des OM de **type  $\pi$** . Elles décrivent le comportement des électrons  $\pi$  de la molécule, c'est-à-dire des électrons engagés dans des liaisons multiples.

**C'est à vous !** Compléter le tableau ci-dessous

Méthode par la symétrie :

La molécule de dioxygène présente deux plans de symétrie : le plan (xOz) et le plan (yOz).

Étudions la symétrie des orbitales atomiques de l'oxygène par rapport à ces deux plans.

	2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
Plan (xOz)				
Plan (yOz)				

Les orbitales atomiques de même symétrie peuvent interagir entre elles :

- L'orbitale  $2p_x$  n'a la même symétrie qu'aucune autre orbitale donc elle ne peut se recouvrir qu'avec une autre orbitale  $2p_x$
- De même, l'orbitale  $2p_y$  ne peut se recouvrir qu'avec une autre orbitale  $2p_y$
- Les orbitales  $2p_z$  et 2s ont la même symétrie et peuvent donc interagir.

**C'est à vous !** Questions :

- Retrouve-t-on bien les mêmes résultats entre la méthode graphique et la méthode des symétries pour retrouver les recouvrements non nuls ?
- Nous avons vu par la méthode graphique et par la méthode des symétries que les OA 2s et  $2p_z$  peuvent interagir entre elles ? Donner une raison pour laquelle ce n'est pas le cas dans le diagramme de  $O_2$ .

**Deuxième critère d'interaction**

L'interaction entre deux OA sera négligée si ces deux OA ont des énergies très différentes.

• Lien entre recouvrement et éclatement énergétique :

Plus le **recouvrement entre deux OA est important**, plus la stabilisation (et la déstabilisation) des OM formées sera importante. On dit qu'il y a un **grand éclatement énergétique**.  
Dans tous les cas, la déstabilisation reste toujours plus importante que la stabilisation.

**C'est à vous ! Question :**

- Montrer sur le diagramme d'OM de  $O_2$  que les OM  $\pi$  sont moins éclatées que les OM  $\sigma$

**A retenir :** Un recouvrement de type  $\pi$  est généralement moins important qu'un recouvrement de type  $\sigma$ .

**BILAN - Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres pour former une orbitale moléculaire :**

- La combinaison de deux orbitales atomiques conduit à la formation de deux orbitales moléculaires, une étant liante et l'autre antiliante.
- Deux orbitales atomiques de recouvrement nul ne se combinent pas.
- La combinaison de deux OA est d'autant plus favorable que leurs énergies sont proches.

**C'est à vous ! Question**

- Donner la configuration électronique de la molécule de  $O_2$ .

Il est possible de calculer l'**ordre de liaison** de cette molécule :  $i = 2$ .

Ce nombre est **en accord avec les prévisions de la théorie de Lewis** : entre les deux oxygènes, on indique une liaison double.

Cependant, on voit que la molécule de dioxygène présente deux électrons célibataires (des électrons qui ne sont pas appariés), résultat qui n'est pas prévu par la théorie de Lewis. Cela lui confère des propriétés magnétiques particulières (cf vidéo d'introduction).

Un composé ayant des électrons célibataires est un **composé paramagnétique** : sous l'action d'un champ magnétique, il acquiert une aimantation dans le même sens que le champ magnétique.  
Dans le cas où le composé n'a pas d'électrons célibataires, il est dit **diamagnétique**.

L'étude du diagramme d'OM du dioxygène permet de justifier que ce composé est bien paramagnétique. La méthode des OM décrit donc mieux les propriétés du dioxygène que la théorie de Lewis.

## **B- EXEMPLE D'UN DIAGRAMME CORRÉLÉ : DIAGRAMME D'OM DU DIAZOTE**

Qu'en est-il des autres molécules diatomiques homonucléaire de la deuxième période ?

Les diagrammes doivent être semblables à celui étudié pour le dioxygène, puisque dans tous les cas, les **OA contenant les électrons de valence sont les OA 2s et 2p**.

Cependant, l'écart énergétique entre ces OA 2s et 2p n'est pas le même dans tous les cas.

*Énergie des OA (2s et 2p) en eV pour les éléments de la deuxième période :*

Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,2

Ainsi, pour une grande partie des éléments de la deuxième période du tableau périodique, **l'interaction entre OA 2s et 2p n'est en réalité pas du tout négligeable...**

Cela conduit à devoir traiter une interaction à 4 orbitales sur 2 centres :  $2s_A$ ,  $2s_B$ ,  $2p_{zA}$  et  $2p_{zB}$ . Ce traitement sort du cadre du programme. Seule l'exploitation d'un tel diagramme fourni est exigible.

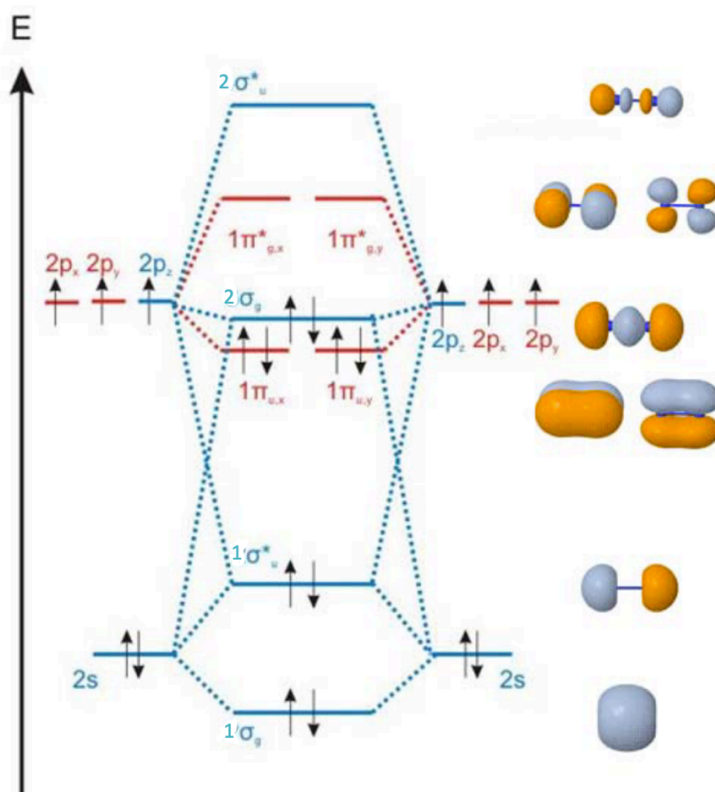
On appelle **diagramme corrélé** un diagramme où l'interaction entre OA 2s et 2p n'est pas négligée.

On appelle **diagramme non corrélé** un diagramme où l'interaction entre OA 2s et 2p est négligée.

Les diagrammes d'OM du dioxygène et du difluor sont non corrélés.

**Pour l'ensemble des autres molécules constituées d'éléments de la deuxième période, le diagramme d'OM est corrélé.**

- Diagramme d'OM de  $N_2$ , calculé par ordinateur :



**Conséquence importante :** Dans un diagramme moléculaire corrélé, **l'orbitale moléculaire  $2\sigma$  monte en énergie** et passe au dessus des orbitales  $\pi$  dont l'énergie est pratiquement inchangée par rapport à un diagramme non corrélé.

Remarque : La position énergétique des différentes orbitales provient de mesures expérimentales (spectroscopie photoélectronique). Il n'existe donc pas de « vrai » critère permettant de dire a priori si un diagramme est corrélé ou non. Cela relève de la recherche expérimentale.

En prépa, ce critère est cependant parfois donné : « L'interaction entre 2 OA est négligée si l'écart énergétique est supérieur à 15 eV ».



**C'est à vous !** Représenter le diagramme d'OM de  $N_2$

La forme des OM n'est officiellement pas au programme mais je vous recommande de l'apprendre !

Cependant, il est indispensable de savoir identifier les OA qui ont conduit à la formation des orbitales moléculaires fournies :

- Les OM  $1\sigma$ ,  $2\sigma^*$ ,  $3\sigma$ ,  $4\sigma^*$  sont obtenues par interaction des orbitales atomiques  $2s$  et  $2p_z$  des deux atomes d'azote : il s'agit d'une **interaction à 4 OA sur 2 centres**.
- Les OM  $\Pi_x$  et  $1\Pi_x^*$  sont obtenues par interaction des orbitales atomiques  $2p_x$  des deux atomes d'azote : il s'agit d'une **interaction à 2 OA sur 2 centres** (comme précédemment).
- Les OM  $\Pi_y$  et  $\Pi_y^*$  sont obtenues par interaction des orbitales atomiques  $2p_y$  des deux atomes d'azote : il s'agit d'une **interaction à 2 OA sur 2 centres** (comme précédemment).

**C'est à vous !**

- Donner la configuration électronique du diazote :

Il est possible de calculer l'**ordre de liaison** de cette molécule :  $i = 3$ . Ce nombre est **en accord avec les prévisions de la théorie de Lewis** et également avec la valeur très élevée de l'énergie de liaison NN (942 kJ/mol).

Le diazote est une **molécule diamagnétique**, ce qui est conforme à l'expérience (cf vidéo d'introduction).

## C-CAS D'UNE MOLÉCULE DIATOMIQUE HÉTÉRONUCLÉAIRE

Dans le cas de **molécules diatomiques hétéronucléaires**, notées le plus souvent AB, les **OM seront dissymétriques**, comme étudié dans la partie II-C.

Nous nous limiterons à la construction de diagramme obtenus par **interaction de 2 OA sur 2 centres**. Dans des cas plus complexes, les diagrammes d'OM seront fournis et seule leur analyse sera demandée.

Pour bien comprendre l'implication de cette dissymétrie des OM dans le cas de molécules hétéronucléaires, étudions deux molécules, qui au premier coup d'œil, ont l'air semblable alors qu'elles ont des propriétés très différentes : la molécule HF et la molécule LiH.

### 1. Étude de la molécule HF :

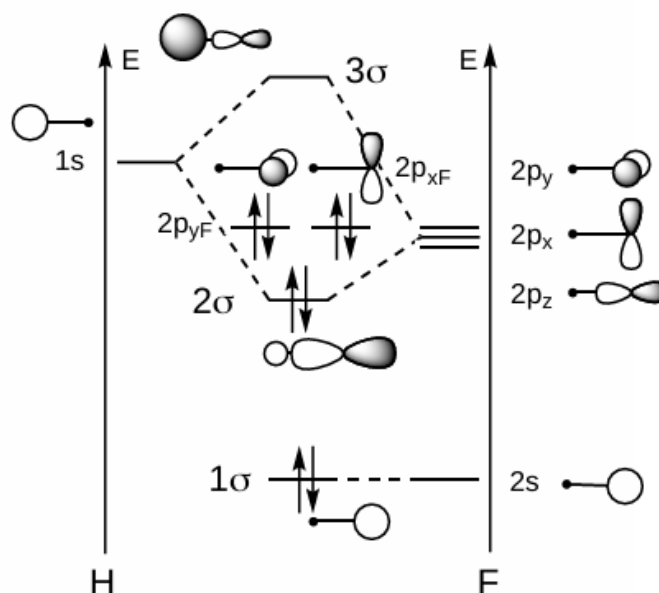
#### a. Construction du diagramme d'OM de la molécule HF

On donne les énergies des OA de valence : H : 1s - 13,6 eV

F : 2s - 40 eV ; 2p - 18,6 eV

Vu les valeurs d'énergie des OA, on néglige l'interaction entre l'OA 1s de l'hydrogène et entre l'OA 2s de fluor.

#### C'est à vous ! Tracer le diagramme d'orbitale moléculaire de HF



Dans le diagramme d'OM, on observe que 3 OA du fluor (la 2s, la 2p<sub>x</sub> et la 2p<sub>y</sub>) n'ont interagit avec aucune orbitale atomique. Leur énergie n'a donc pas été modifiée.

De telles orbitales sont appelées **orbitales moléculaires non liantes**.

#### b. Analyse du diagramme d'OM de la molécule HF

##### C'est à vous ! Questions :

- Quelle est la configuration électronique du fluorure d'hydrogène ?
- Quel est l'indice de liaison ?
- Quelle est l'OM la plus développée ?

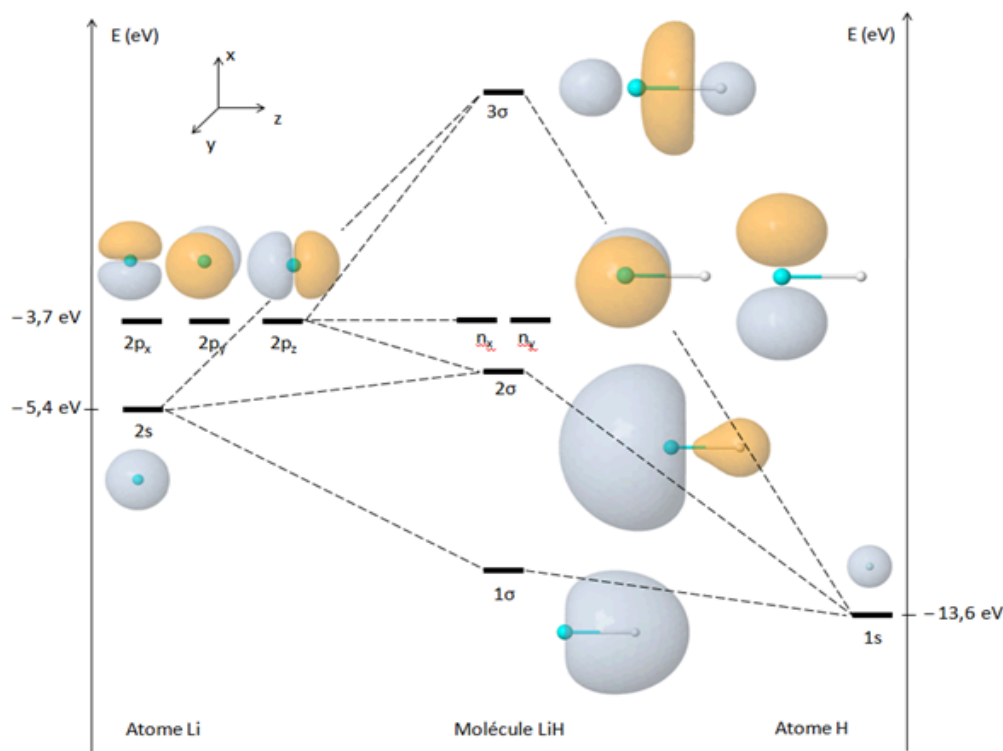
### c. Comparaison avec la théorie de Lewis

On retrouve, comme dans la théorie de Lewis, que la liaison entre H et F est une liaison simple.

De plus, le fluor est porteur de trois doublets non liants, ce qui est en accord avec le fait que 3 OM non liantes sont localisées sur l'atome de fluor.

## 2. Étude de la molécule LiH

### a. Diagramme d'OM de LiH, calculé par ordinateur



### b. Construction du diagramme d'OM

- L'OM  $1\sigma$  résulte de l'interaction entre les OA  $2s$  et  $2p_z$  du lithium et l'OA  $1s$  de l'hydrogène : interaction à 3 OA sur 2 centres. Elle est liante.
- L'OM  $2\sigma$  résulte de l'interaction entre les OA  $2s$  et  $2p_z$  du lithium et l'OA  $1s$  de l'hydrogène : interaction à 3 OA sur 2 centres. Elle est légèrement liante (on dira parfois qu'elle est non liante).
- L'OM  $n_x$  est non-liante : elle correspond à l'OA  $2p_x$  du lithium.
- L'OM  $n_y$  est non-liante : elle correspond à l'OA  $2p_y$  du lithium.
- L'OM  $3\sigma$  résulte de l'interaction entre les OA  $2s$  et  $2p_z$  du lithium et l'OA  $1s$  de l'hydrogène : interaction à 3 OA sur 2 centres. Elle est anti-liante.

### c. Analyse du diagramme d'OM de la molécule LiH

#### **C'est à vous ! Questions :**

- Quelle est la configuration électronique de l'hydruure de lithium ?
- Quel est l'indice de liaison ?
- Ce résultat est-il en accord avec la théorie de Lewis ?

De plus, l'orbitale liante est beaucoup plus développée sur l'atome d'hydrogène que sur l'atome de lithium. En conséquence, l'hydrogène est porteur d'une charge partielle négative : comportement **basique** de l'hydrogène (ion hydruure).

Bien sûr, tout ceci est lié à l'**électronégativité relative des éléments H, F et Li**. C'est ce qu'on explique qualitativement avec la **notion d'effet inductif**, en chimie organique.

L'électronégativité d'un élément est liée à l'énergie de ces OA (cf chapitre *Q\_1*).  
**Plus un atome est électronégatif, plus ces OA sont basses en énergie.**

Ainsi, dans le composé HF, F étant plus électronégatif que H, ses OA sont plus basses en énergie : l'orbitale liante est localisée davantage sur l'atome le plus électronégatif, le fluor. C'est l'inverse dans le cas de LiH.

• La construction des OM des **molécules diatomiques hétéronucléaires AB**, avec B différent de H, met en jeu les mêmes interactions que les molécules  $A_2$  :

- Les interactions entre les OA 2s et 2p construisent le **système  $\sigma$**
- Les interactions  $2p_x-2p_x$  et  $2p_y-2p_y$  construisent le **système  $\pi$**

### Bilan

- Les orbitales moléculaires (OM) des molécules diatomiques de la 2<sup>e</sup> période proviennent de la combinaison des orbitales atomiques (OA) 2s et 2p des atomes constitutifs.
- Deux OA n'interagissent que
  - si leur recouvrement est non nul (elles ne sont pas orthogonales)
  - si leurs énergies sont proches
- Le recouvrement entre deux OA détermine la stabilisation (OM liante) et la déstabilisation (OM antiliante) : plus le recouvrement est fort, plus l'écart énergétique est grand.
- Les OA s'associant selon un recouvrement axial forment des OM de type  $\sigma$ , tandis qu'un recouvrement latéral conduit à des OM de type  $\pi$ .
- Dans  $O_2$ , les OA 2s et  $2p_z$  ont des symétries compatibles mais leurs énergies sont trop différentes pour interagir fortement : le diagramme est **non corrélé**.
- La configuration électronique de  $O_2$  prédit un **indice de liaison  $i = 2$**  et la présence de **deux électrons célibataires**, expliquant le **paramagnétisme** du dioxygène.
- Pour  $N_2$ , le diagramme est **corrélé** (mélange  $2s-2p_z$  pris en compte) : la configuration électronique donne  **$i = 3$** , cohérent avec une **liaison triple** et un **caractère diamagnétique**.
- La distinction **diagramme corrélé / non corrélé** dépend de l'écart énergétique entre OA 2s et 2p : au-delà de ~15 eV, l'interaction est négligeable.
- Dans les molécules **hétéronucléaires** (HF, LiH, CO...), les OM sont dissymétriques : l'orbitale liante est localisée sur l'atome le plus électronégatif.
- Le modèle des OM permet d'expliquer la polarité (HF acide, LiH basique), l'indice de liaison ( $i = 1$  dans HF et LiH) et les propriétés magnétiques et spectroscopiques mieux que la théorie de Lewis.

### QCM :

1. Les orbitales moléculaires (OM) des molécules diatomiques de la 2<sup>e</sup> période proviennent de la combinaison :

- A. Des OA 1s et 2s
- B. Des OA 2s et 2p
- C. Des OA 3s et 3p
- D. Des OA 2p et 3p

2. Deux orbitales atomiques peuvent interagir seulement si :

- A. Elles appartiennent au même atome
- B. Leur recouvrement est nul
- C. Elles ont des énergies très différentes
- D. Leur recouvrement est non nul et leurs énergies sont proches

3. Le recouvrement entre deux OA influence :

- A. Le nombre total d'électrons de la molécule
- B. Le type de liaison ionique formée

- C. L'écart énergétique entre les OM liante et antiliante
- D. La masse moléculaire

4. Les orbitales issues d'un recouvrement axial sont de type :

- A.  $\pi$
- B.  $\delta$
- C.  $\sigma$
- D.  $\varphi$

5. Dans la molécule  $O_2$ , les OA 2s et  $2p_z$  :

- A. Ont des symétries différentes et interagissent fortement
- B. Ont des symétries compatibles et interagissent fortement
- C. Ont des énergies identiques
- D. Interagissent très peu malgré les symétries compatibles

6. Le diagramme d'OM du dioxygène est dit non corrélé car :

- A. L'interaction  $2s-2p_z$  est négligée  
 B. Le recouvrement  $2p_x-2p_y$  est maximal  
 C. Les électrons sont entièrement appariés  
 D. Les OM  $\pi$  sont plus basses que les OM  $\sigma$
7. Dans  $O_2$ , la configuration électronique conduit à :  
 A. Une liaison triple et un caractère diamagnétique  
 B. Une liaison double et un caractère paramagnétique  
 C. Une liaison simple et un caractère diamagnétique  
 D. Une liaison simple et un caractère paramagnétique
8. Dans  $N_2$ , la prise en compte du couplage  $2s-2p_z$  rend le diagramme :  
 A. Corrélé  
 B. Non corrélé  
 C. Instable  
 D. Orthogonal
9. L'interaction entre deux OA est considérée comme négligeable lorsque leur écart énergétique dépasse environ :  
 A. 5 eV  
 B. 10 eV  
 C. 15 eV  
 D. 25 eV
10. Dans les molécules hétéronucléaires (HF, LiH, CO...), l'orbitale liante :  
 A. Est toujours davantage localisée sur l'atome le plus électronégatif  
 B. Est également répartie entre les deux atomes  
 C. Est davantage localisée sur l'atome le moins électronégatif  
 D. N'est pas polarisée

## IV- Orbitales moléculaires de molécules complexes : principe de la méthode des fragments

Pour l'instant, nous avons établi une méthode pour déterminer le diagramme d'OM d'une molécule diatomique. Cela limite tout de même beaucoup le nombre de molécules qui peuvent être étudiées via les orbitales moléculaires.

Pour des **molécules complexes** (3 atomes ou plus), il est possible d'avoir recours à des **calculs quantiques plus poussés**, à l'aide d'ordinateur, ou bien de mettre en œuvre une **méthode qualitative simple : la méthode des fragments**.

### A. PRINCIPE DE LA MÉTHODE DES FRAGMENTS

La **méthode des fragments** consiste à **décomposer par la pensée une molécule complexe XY** en molécules plus simples X et Y. Les orbitales moléculaires de XY sont déterminées en faisant interagir les orbitales du fragment X et celle du fragment Y, appelées **orbitales de fragment**.

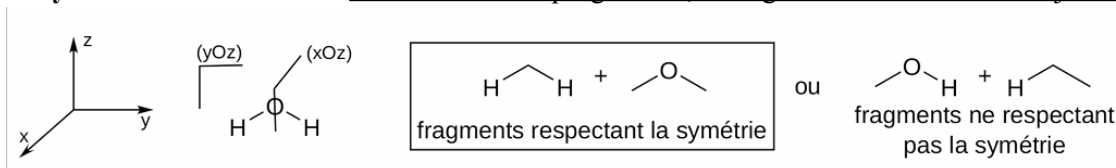
Les règles pour faire interagir des orbitales de fragment sont les mêmes que celles utilisées précédemment :

- La combinaison de deux orbitales de fragment conduit à la formation de deux orbitales moléculaires, une étant liante l'autre antiliante.
- Deux orbitales de fragment de recouvrement nul ne se combinent pas.
- La combinaison de deux orbitales de fragment est d'autant plus favorable que leurs énergies sont proches.



Il faut bien comprendre que cette décomposition d'une molécule en fragment n'a aucun sens chimique et qu'il s'agit **simplement d'une vue de l'esprit**. En particulier, il est tout à fait possible de considérer un fragment avec des atomes qui ne sont pas liés entre eux dans la molécule, ou encore un fragment ne correspondant pas à une molécule/un ion stable.

Le choix de la fragmentation n'est d'ailleurs pas unique. Généralement, **on choisit les fragments en respectant les propriétés de symétrie de la molécule**. Dans le cadre du programme, la fragmentation vous sera toujours donnée.



## B. EXEMPLE AVEC LA MOLÉCULE D'ÉTHÈNE

- Pour illustrer, essayons de déterminer les **orbitales moléculaires de l'éthène** en utilisant la méthode des fragments.

### 1. Choix de la fragmentation :

La molécule d'éthène peut être **fragmentée en deux fragments, correspondant chacun à un carbène  $\text{CH}_2$** .



- Étude orbitale du carbène  $\text{CH}_2$ :

Cette molécule est constituée de trois atomes : une nouvelle **méthode des fragments** est nécessaire pour **déterminer les OM du carbène**. La fragmentation est moins évidente dans ce cas : on considèrera comme fragment **l'atome de carbone et la molécule  $\text{H}_2$** .

### 2. Orbitales de fragment à considérer

**C'est à vous !** Représenter les orbitales atomiques que l'on va considérer pour construire le fragment  $\text{CH}_2$

- Orbitales atomiques pour le C : OA 2s et OA 2p
- Orbitales moléculaires pour  $\text{H}_2$

### 3. Prévision des orbitales qui peuvent interagir ensemble

Pour prévoir les OF qui interagissent entre elles, on peut regarder avec la méthode graphique si elles se recouvrent.



**Pour cela il faut placer les OF dans la géométrie qui est celle de la molécule/fragment étudié !**

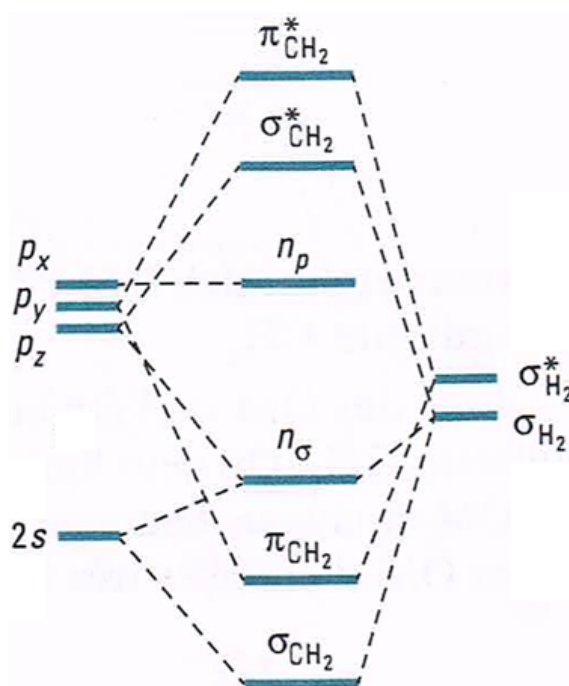
**C'est à vous !** Représenter les interactions possibles :

- L'OF  $1\sigma$  peut interagir avec l'OA 2s et  $2p_z$  du C.
- L'OF  $2\sigma^*$  peut interagir avec l'OA  $2p_x$  du C.

L'OA  $2p_y$  du C n'interagit pas avec une OM de  $\text{H}_2$ .

#### 4. Diagramme d'OM du fragment $\text{CH}_2$

**C'est à vous !** Compléter, sur le diagramme suivant les formes des orbitales moléculaires du carbène



Remarque : les OM du dihydrogène sont très peu éclatées en énergie : cela est dû au fait que les hydrogènes sont bien plus éloignés dans le fragment que dans la molécule de dihydrogène. Le recouvrement est donc plus faible, tout comme l'éclatement énergétique.

#### 5. Formule de Lewis du groupement $\text{CH}_2$

**C'est à vous !** Question :

- Donner la formule de Lewis la plus probable du groupement  $\text{CH}_2$ .

L'étude du diagramme d'OM met en avant la présence de deux orbitales non liantes : une pleine correspondant au doublet non liant porté par le carbone et une vide correspondant à la lacune portée par le carbone.

- Entourer sur le diagramme d'OM, les deux OM concernées.
- A-t-on une bonne comparaison entre le diagramme d'OM et la formule de Lewis du fragment  $\text{CH}_2$  ?
- Donner la configuration électronique du carbène en respectant les non données dans le diagramme d'OM :

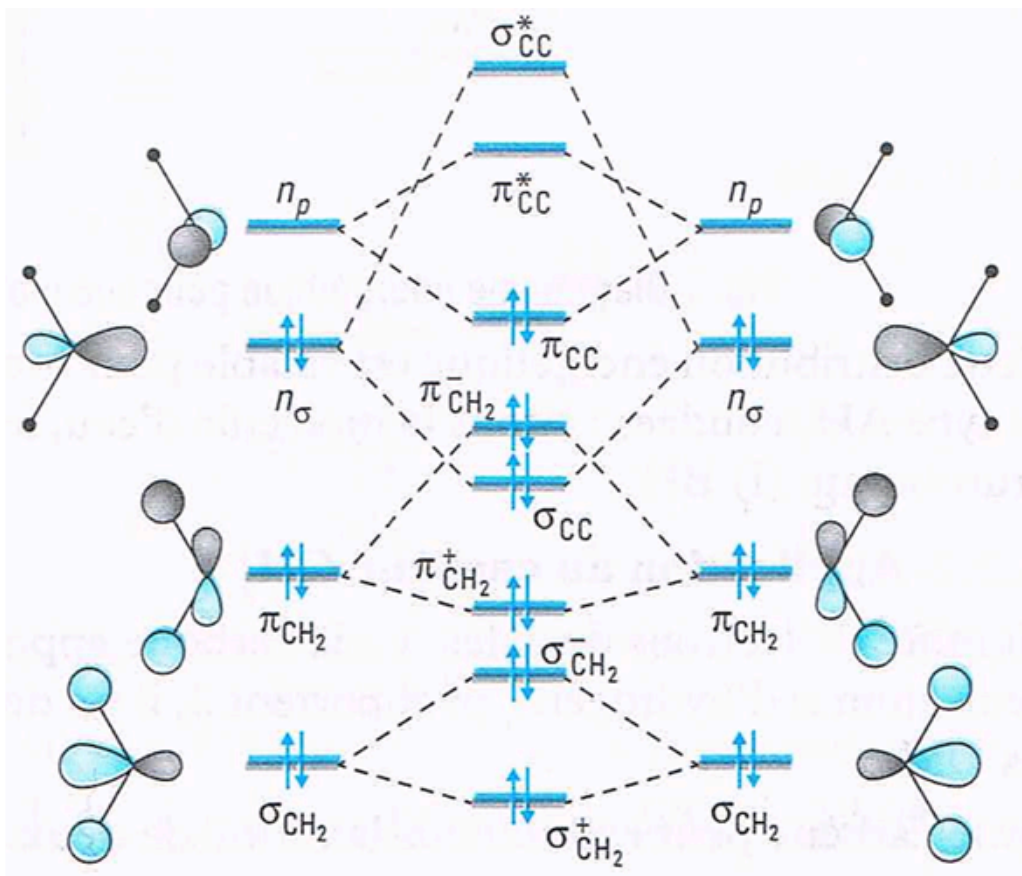


La notion d'indice de liaison n'a pas grand sens pour une molécule complexe, puisqu'elle caractérise la liaison entre deux atomes A et B.

## 6. Diagramme d'OM de l'éthène :

Ce diagramme est obtenu en faisant **interagir deux fragments carbènes** dont les orbitales ont été précédemment déterminées.

!



Remarque : la contribution des H à l'OF  $n_\sigma$  a été négligée ici.

## 7. Comparaison avec la formule de Lewis de l'éthène :

Au vu du diagramme, la molécule d'éthène est constituée de :

- 4 liaisons C-H qui correspondent aux OM  $\sigma_{CH_2}^+$ ,  $\sigma_{CH_2}^-$ ,  $\pi_{CH_2}^+$  et  $\pi_{CH_2}^-$ . Ces liaisons ne sont pas équivalentes.
- Une liaison  $\sigma$  C-C, qui correspond à l'OM  $\sigma_{CC}$
- Une liaison  $\pi$  C=C, qui correspond à l'OM  $\pi_{CC}$

A l'aide de ce diagramme, on peut expliquer qualitativement pourquoi l'éthène est une molécule plane :

- Les orbitales  $\pi_{CC}$  et  $\pi_{CH_2}$  n'existent que parce que les deux fragments carbènes sont dans le même plan.
- Le système  $\pi$  explique la planéité des alcènes.



**Bilan**

- Principe général : la méthode des fragments permet d'étudier qualitativement les orbitales moléculaires (OM) de molécules polyatomiques à partir de sous-ensembles plus simples appelés fragments.
- Décomposition conceptuelle : une molécule complexe XY est décomposée en fragments X et Y, dont les orbitales de fragment (OF) vont interagir entre elles.
- Combinaison des orbitales : la combinaison de deux OF conduit à deux OM — une liante (stabilisée) et une antiliante (déstabilisée).
- Conditions d'interaction : deux OF peuvent interagir si elles ont un recouvrement non nul et des énergies proches.
- Symétrie et recouvrement : la symétrie spatiale des OF détermine si elles peuvent se combiner — des OF orthogonales ne se mélangent pas.
- Choix de la fragmentation : ce choix n'a pas de signification chimique réelle, mais il doit respecter les symétries de la molécule. Plusieurs décompositions sont possibles.
- Exemple de l'éthène ( $C_2H_4$ ) : on le fragmente en deux carbènes  $CH_2$ , puis chaque  $CH_2$  est lui-même traité par la méthode des fragments ( $C + H_2$ ).
- Interactions dans le carbène  $CH_2$  : les OM du fragment  $H_2$  interagissent avec les OA 2s et  $2p_x$  du C, tandis que  $2p_y$  reste non liante.
- Résultat pour le carbène : on obtient des OM liantes, antiliantes et deux orbitales non liantes (une occupée et une vacante) sur le carbone.
- Diagramme de l'éthène : l'interaction de deux fragments  $CH_2$  produit les liaisons C–H et C=C ( $\sigma$  et  $\pi$ ) ; la planéité de l'éthène s'explique par la disposition coplanaire des orbitales impliquées.

**OCM :**

1. Le principe de la méthode des fragments consiste à :

- Décomposer une molécule complexe en sous-ensembles dont les orbitales interagissent entre elles
- Scinder la molécule en fragments pour calculer leurs énergies séparément
- Former des orbitales uniquement à partir d'atomes isolés
- Déterminer les OM en négligeant toute interaction énergétique

2. Les orbitales moléculaires des fragments qui interagissent obéissent aux mêmes règles que :

- Celles des diagrammes de Born–Oppenheimer
- Celles des orbitales de valence hybrides
- Celles des orbitales atomiques dans les molécules diatomiques
- Celles des orbitales non liantes

3. La combinaison de deux orbitales de fragments conduit à :

- Une seule orbitale moléculaire hybride
- Une orbitale dégénérée
- Trois orbitales non liantes
- Deux orbitales moléculaires, l'une liante et l'autre antiliante

4. Deux orbitales de fragment ne se combinent pas si :

- Elles ont des énergies similaires
- les deux fragments sont identiques
- Elles présentent un recouvrement nul
- Elles ont un recouvrement non nul

5. Le choix de la fragmentation d'une molécule complexe :

- A toujours une signification chimique précise
- Doit correspondre à des molécules stables
- Dépend uniquement de la polarité des liaisons
- Est arbitraire mais doit respecter les symétries de la molécule

6. Dans le cas de l'éthène ( $C_2H_4$ ), la fragmentation la plus adaptée consiste à considérer :

- Deux atomes de carbone séparés
- Deux fragments  $CH_2$
- Un fragment  $C_2$  et un fragment  $H_2$
- Quatre fragments CH

7. Dans le fragment carbène  $CH_2$ , les orbitales moléculaires de  $H_2$  qui interagissent avec les orbitales du C sont :

- L'OM  $\sigma$  et l'OM  $\sigma^*$
- Les OM  $\pi$  et  $\pi^*$
- Uniquement l'OM  $\sigma^*$
- Aucune, car  $H_2$  est trop stable

8. Dans le carbène  $CH_2$ , l'orbitale  $2p_y$  du carbone :

- Interagit fortement avec une OM de  $H_2$
- Interagit uniquement avec  $2p_z$
- N'interagit avec aucune orbitale du fragment  $H_2$
- Forme une orbitale  $\pi$  avec l'hydrogène

9. Dans la molécule d'éthène, la planéité de la molécule s'explique par :

- A. L'interaction des orbitales  $\pi_{CC}$  et  $\pi_{CH_2}$  situées dans le même plan
- B. L'absence d'orbitale  $\pi$
- C. La présence de quatre orbitales non liantes
- D. L'orientation parallèle des orbitales p

10. Le modèle des fragments appliqué à l'éthène permet de justifier :

- A. La non-planéité de la molécule
- B. La présence d'une seule liaison  $\sigma$  entre les carbones
- C. L'existence d'une liaison  $\sigma$  et d'une liaison  $\pi$  entre les deux carbones
- D. L'absence de liaison C-H

**Correction des OCM :**

- Partie I : 1C 2B 3A 4B 5C 6A 7B 8D 9B 10 C
- Partie II : 1C 2B 3A 4D 5B 6C 7A 8D 9B 10A
- Partie III : 1B 2D 3C 4C 5D 6A 7B 8A 9C 10A
- Partie IV : 1A 2C 3D 4C 5D 6B 7A 8C 9A 10C