



Liaisons chimiques Partie 2/3 :

Théorie des orbitales moléculaires (Approximation LCAO)

Le tableau suivant présent les différentes combinaisons couramment rencontrées.

P	M	N	Type	Figure de répulsion	Géométrie réelle	Exemples
2	2	0	AX_2	Droite	Linéaire	$BeCl_2, CO_2, HgCl_2$ BeF_2, MgF_2, NO_2^+
	1	1	AXE		Linéaire	-----
3	3	0	AX_3	Triangle équilatéral	Triangle équilatéral	$CO_3^{2-}, COF_2, BF_3, GI_3$ $AlCl_3, BCl_3, SO_3, NO_3^-$,
	2	1	AX_2E		Coudée forme V	$SnCl_2, SO_2$ NO_2^-
	1	2	AXE_2		Linéaire	-----
4	4	0	AX_4	Tétraèdre	Tétraèdre	$CH_4; Ni(CO)_4; SO_2Cl_2;$ $SO_4^{2-}; BeF_4^{2-}, ClO_4^-;$
	3	1	AX_3E		Pyramide déformée	$NH_3; SOCl_2; SO_3^{2-};$ $ClO_3^-; H_3O^+;$
	2	2	AX_2E_2		Coudée Forme V	$H_2O; SCl_2;$ $NH_2^-; ClO_2^-$
	1	3	AXE_3		Linéaire	-----
5	5	0	AX_5	Bi-pyramide triangle	Bi-pyramide triangle	$PCl_5; PF_5; PF_3Cl_2$
	4	1	AX_4E		Pyramide déformée	$SeF_4; TeCl_4; SF_4;$
	3	2	AX_3E_2		Forme T	$BrF_3; ClF_3$
	2	3	AX_2E_3		Linéaire (3 atomes)	XeF_2
	1	4	AXE_4		Linéaire (2 atomes)	-----
6	6	0	AX_6	Octaèdre	Octaèdre	$SeF_6; TeF_6; SF_6; PF_6^-$
	5	1	AX_5E		Pyramide carré	$BrF_5; IF_5; XeOF_4$
	4	2	AX_4E_2		Carré (pane)	$ICl_4^-; XeF_4; BrF_4^-$

Sommaire

I. Introduction	37
II. Approximation L.C.A.O.-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals -Molecular Orbitals)	37
III. Formation des orbitales moléculaire LCAO-MO	38
1) Différents types de recouvrement	38
2) Etude des molécules diatomiques homo nucléaires $H_2 +$:	38
3) Molécule diatomique di électronique H_2	44
4) Caractéristiques physiques des liaisons de covalence.....	45
5) Orbitales moléculaire des diatomiques homo-nucléaires de la deuxième période.....	47
6) Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p.....	50
7) Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p	51
8) Ionisation des molécules	52
9) Diagramme énergétique des orbitales moléculaire des molécules diatomiques hétéronucléaires	53
10) Molécules poly-atomiques (Théorie de l'hybridation).....	56
IV. Liaisons ioniques:	à suivre
Partie III: Liaisons faibles.....	à suivre

I. Introduction

Le modèle de Lewis est incapable de faire comprendre l'origine de la stabilité des liaisons. Donc, il faut faire appel au modèle probabiliste de l'atome, résultant du comportement ondulatoire des électrons. Dans l'atome, chaque électron est décrit par une fonction d'orbitale atomique $\Psi_{O.A.}$, et même dans la molécule, chaque électron est décrit par une fonction d'orbitale moléculaire $\Psi_{O.M.}$.

La fonction orbitale moléculaire $\Psi_{O.M.}$ a la même signification que la fonction orbitale atomique $\Psi_{O.A.}$. De même, le carré de $\Psi_{O.M.}$ conduit à la **densité électronique**.

A chaque fonction orbitale $\Psi_{O.M.}$ correspond à une énergie bien définie. Les électrons à l'état fondamental, occuperont les différents orbitales moléculaires dans l'ordre croissant des énergies en respectant les règles de Hund et de Pauli.

II. Approximation L.C.A.O.-MO (Linear Combination of Atomic Orbitals - Molecular Orbitals)

La méthode L.C.A.O (Linair Combinaison of Atomic Orbitals) en anglais, qui correspond à C.L.O.A combinaison linéaire d'orbitales atomiques (en français) consiste à considérer que la fonction d'onde moléculaire est une Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques.

$$\begin{aligned}\Psi_{OM} &= \sum C_i \Psi_i \\ &= C_1 \Psi_1 + C_2 \Psi_2 + \dots + C_i \Psi_i\end{aligned}$$

Avec C_i : **Coefficient traduisant la contribution des différents orbitales atomique dans la formation de l'orbitale moléculaire**).

En général, la combinaison des orbitales atomique obéit aux critères suivants

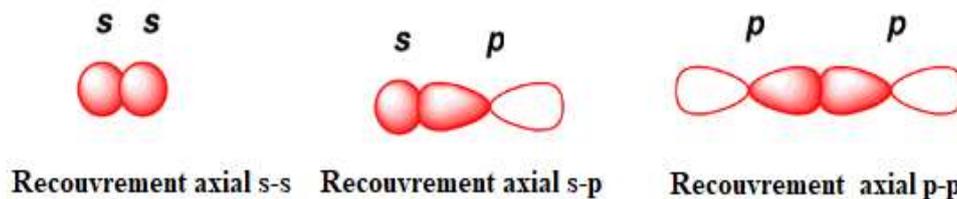
- Seules les orbitales atomique de symétrie comparable et dont les énergies sont voisins peuvent se combiner.
- Le nombre d'orbitales moléculaire formées et le même que celui des orbitales atomiques combinées.
- Chaque orbitales moléculaire se caractérise par une énergie bien définie.

III. Formation des orbitales moléculaire LCAO-MO

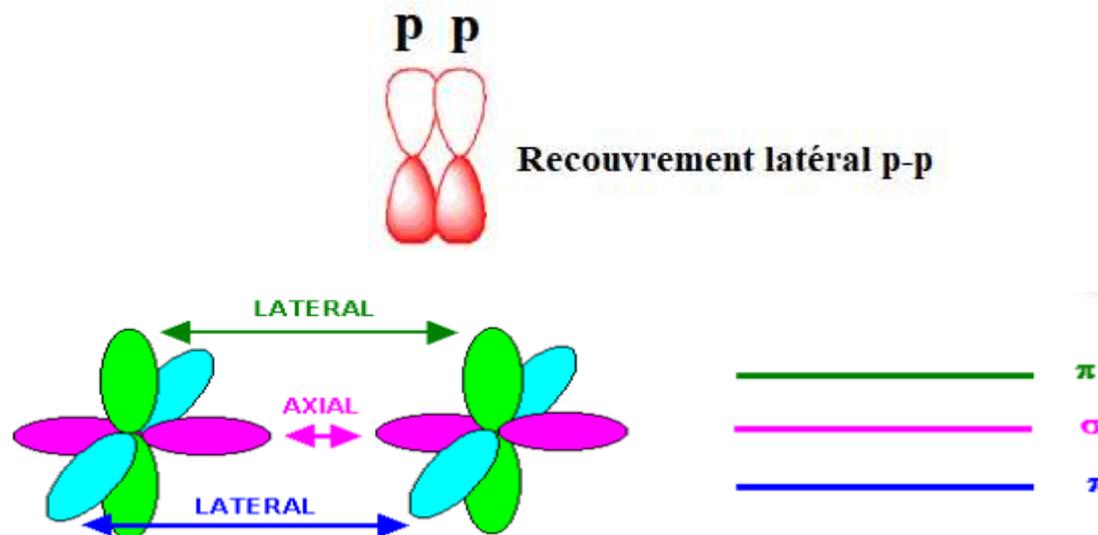
1) Différents types de recouvrement

L'orbitale moléculaire (O.M) est la combinaison linéaire entre les orbitales atomique (O.A) de valence (ns , np_x , np_y , np_z). Il existe deux types de recouvrement qui conduiront à deux types de liaisons différentes. Nous ne détaillerons ici que les liaisons faisant intervenir des orbitales atomique s ou p.

Lorsque le recouvrement des O.A 'effectue selon l'axe des noyaux, ce recouvrement est dit **recouvrement axial** de type σ (sigma) (recouvrement entre s-s, s-p et p-p)



Lorsque le recouvrement des O.A 'effectue latéralement, ce recouvrement est dit **recouvrement Latéral de type π** (pi) (recouvrement entre p-p).



Les liaisons σ et π sont deux types de liaisons différentes. En général les liaisons de type σ sont *plus fortes que les liaisons de type π* , car elles correspondent à un *meilleur recouvrement*.

2) Etude des molécules diatomiques homo nucléaires H_2^+ :

L'édifice diatomique homonucléaire le plus simple qu'on puisse envisager est l'ion moléculaire H_2^+ constitué de deux noyaux et un électron.

L'électron se trouvant dans le champ des deux noyaux H_A et H_B sera décrit par une fonction Ψ_{AB} d'onde appelée O.M est une combinaison linéaire des fonctions d'onde $\Psi_A(O.A 1s_A)$ et $\Psi_B(O.A 1s_B)$:

$$\Psi_{AB} = a\Psi_A + b\Psi_B$$

$$\text{Ou bien } \Psi_{AB} = a(1s_A) + b(1s_B)$$

En réalité seul le carré de la fonction d'onde possède un sens physique (Densité de probabilité de présence) : $\Psi_{AB}^2 = (a\Psi_A + b\Psi_B)^2 = a^2 \Psi_A^2 + 2ab\Psi_A\Psi_B + b^2 \Psi_B^2$

Cette expression contient un terme ou n'apparaît que l'atome A ($a^2 \Psi_A^2$), un terme ou n'apparaît que l'atome B ($b^2 \Psi_B^2$) et un terme mixte ou apparaissent les deux atomes A et B ($2ab\Psi_A\Psi_B$).

Le terme $a^2 \Psi_A^2$: correspond à la densité de **probabilité de trouver l'électron très près** du noyau A.

Le terme $b^2 \Psi_B^2$: correspond à la **densité de probabilité de trouver l'électron très près** du noyau B.

Le terme $2ab\Psi_A\Psi_B$: correspond à la densité de probabilité de trouver l'électron **ni très près du noyau A, ni très près du noyau B**, c'est à dire **entre** les deux atomes **A et B** ce qui correspond à la **formation de la liaison chimique** entre ces deux atomes comme dans le modèle de Lewis.

Pour des raisons de symétrie les atomes A et B jouent le même rôle et il n'y a donc pas de raison que l'électron soit plus près de A que de B ou inversement. La probabilité de trouver l'électron près de A est donc égale à la probabilité de le trouver près de B. Par conséquent :

$$a^2 \Psi_A^2 = b^2 \Psi_B^2$$

De plus dans ce cas les orbitales Ψ_A et Ψ_B sont totalement identiques (orbitales 1s toutes les deux) et il n'y a pas lieu de les distinguer, on a donc :

$$\longrightarrow a^2 = b^2 \quad b = +a$$

On aura donc deux solutions pour Ψ_{AB} :

$$\Psi_{AB} = \Psi_L = a\Psi_A + a\Psi_B = a(\Psi_A + \Psi_B)$$

Ou

$$\Psi_{AB} = \Psi_{AL} = a\Psi_A - a\Psi_B = a(\Psi_A - \Psi_B)$$

Ces deux expressions seront simultanément solutions de l'équation de Schrödinger.

On obtient donc **deux orbitales moléculaires** à partir des **deux orbitales atomiques**.

Ψ_L et Ψ_{AL} : doivent être normées, c'est-à-dire :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi_L|^2 \cdot dV = \int_{\text{espace}} |\Psi_{AL}|^2 \cdot dV = 1$$

Ces deux orbitales moléculaires sont différentes :

Expression des fonctions d'ondes :

○ *L'orbitale moléculaire Liante Ψ_L*

$$\Psi_L = a(\Psi_A + \Psi_B)$$

Calcul du coefficient de normalisation de la fonction d'onde Ψ_L

La probabilité de trouver l'électron dans l'espace autour des deux protons est :

$$\int_{\text{espace}} |\Psi_L|^2 \cdot dV = 1$$

$$\int_{\text{espace}} |a(\Psi_A + \Psi_B)|^2 \cdot dV = 1$$

$$a^2 \left(\int_{\text{espace}} \Psi_A^2 dV + 2 \int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B dV + \int_{\text{espace}} \Psi_B^2 dV \right) = 1$$

$$a^2(1 + 2S + 1) = 1$$

Avec $\int_{\text{espace}} \Psi_A^2 dV = \int_{\text{espace}} \Psi_B^2 dV = 1$

Car Ψ_A et Ψ_B sont des fonctions d'onde atomiques normalisées.

Et $\int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B dV = S = \text{intégrale de recouvrement } 0 \leq S \leq 1$

Plus S est grand, plus le recouvrement est fort, plus la liaison est forte.

$$a^2(1 + 2S + 1) = 1 \quad \text{D'où} \quad a^2 = \frac{1}{2+2S}$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

D'où l'expression de la fonction d'onde normalisée est :

$$\Psi_L = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\Psi_A + \Psi_B)$$

Application : Représentation graphique de Ψ_L^2 :

La densité de probabilité de présence de l'électron $\frac{dP}{dV}$ sur l'axe de la liaison H-H est :

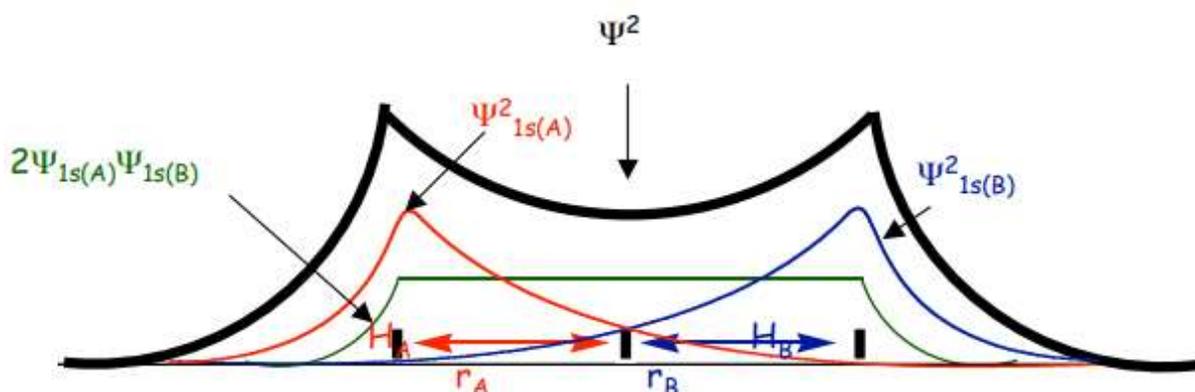
$$\frac{dP}{dV} = \Psi_L^2$$

Les deux atomes étant identiques, on prendra : $\Psi_{A(1s)} = ke^{-\frac{r_A}{a_0}}$ et $\Psi_{B(1s)} = ke^{-\frac{r_B}{a_0}}$

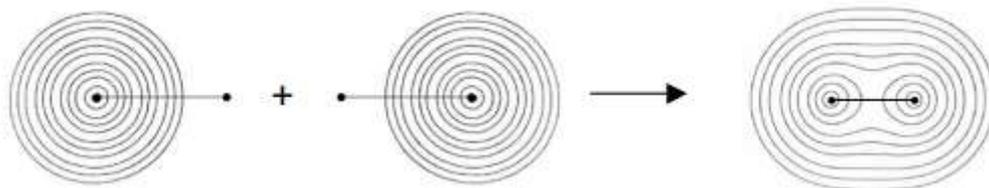
$$\Psi_L^2 = \frac{1}{2(1+S)} (\Psi_A^2 + 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2)$$

$$\Psi_L^2 = \frac{k^2}{2(1+S)} \left(e^{-\frac{2r_A}{a_0}} + 2e^{-\frac{r_A+r_B}{a_0}} + e^{-\frac{2r_B}{a_0}} \right)$$

La densité de probabilité Ψ_L^2 est proportionnelle à la somme de trois fonctions : Ψ_A^2 , $2\Psi_A\Psi_B$ et Ψ_B^2



On constate que la densité électronique entre A et B est supérieure à la somme de celles des atomes séparés ce qui confirme la création de la liaison. L'orbitale moléculaire Ψ_L est dite liante σ_{1s}



L'orbitale moléculaire Ψ_{AL} :

Calcul du coefficient de normalisation de la fonction d'onde Ψ_L

$$\int_{\text{espace}} |\Psi_{AL}|^2 \cdot dV = 1$$

$$\int_{\text{espace}} |a(\Psi_A - \Psi_B)|^2 \cdot dV = 1$$

$$a^2 \left(\int_{\text{espace}} \Psi_A^2 dV - 2 \int_{\text{espace}} \Psi_A \Psi_B dV + \int_{\text{espace}} \Psi_B^2 dV \right) = 1$$

$$a = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

D'où

$$\Psi_{AL} = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\Psi_A - \Psi_B)$$

Application : Représentation graphique de Ψ_{AL}^2 :

La densité de probabilité de présence de l'électron $\frac{dP}{dV}$ sur l'axe de la liaison H-H est :

$$\frac{dP}{dV} = \Psi_{AL}^2$$

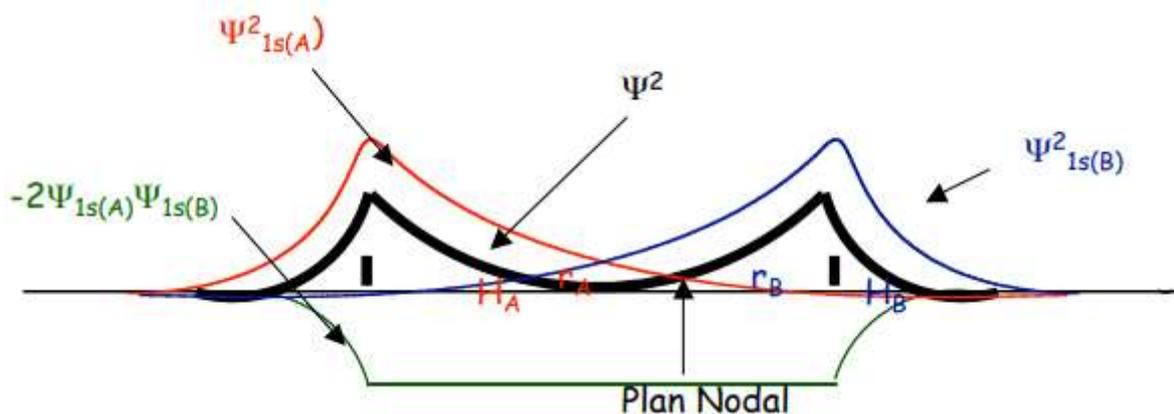
Les deux atomes étant identiques, on prendra : $\Psi_{A(1s)} = k e^{-\frac{r_A}{a_0}}$ et $\Psi_{B(1s)} = k e^{-\frac{r_B}{a_0}}$

$$\Psi_{AL}^2 = \frac{1}{2(1-S)} (\Psi_A^2 - 2\Psi_A\Psi_B + \Psi_B^2)$$

$$\Psi_{AL}^2 = \frac{k^2}{2(1-S)} (e^{-\frac{2r_A}{a_0}} - 2e^{-\frac{r_A+r_B}{a_0}} + e^{-\frac{2r_B}{a_0}})$$

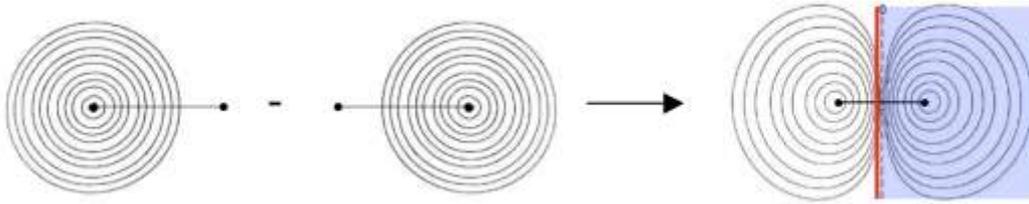
La densité de probabilité est proportionnelle à la somme de trois fonctions :

Ψ_A^2 , $-2\Psi_A\Psi_B$ et Ψ_B^2



On constate que la densité électronique entre A et B est inférieure à la somme de celles des atomes séparés. L'orbitale moléculaire notée Ψ^* est dite antiliante : σ_{1s}^*

Sur le plan passant par le milieu de la liaison, la densité électronique est nulle, ce plan est appelé plan nodal.

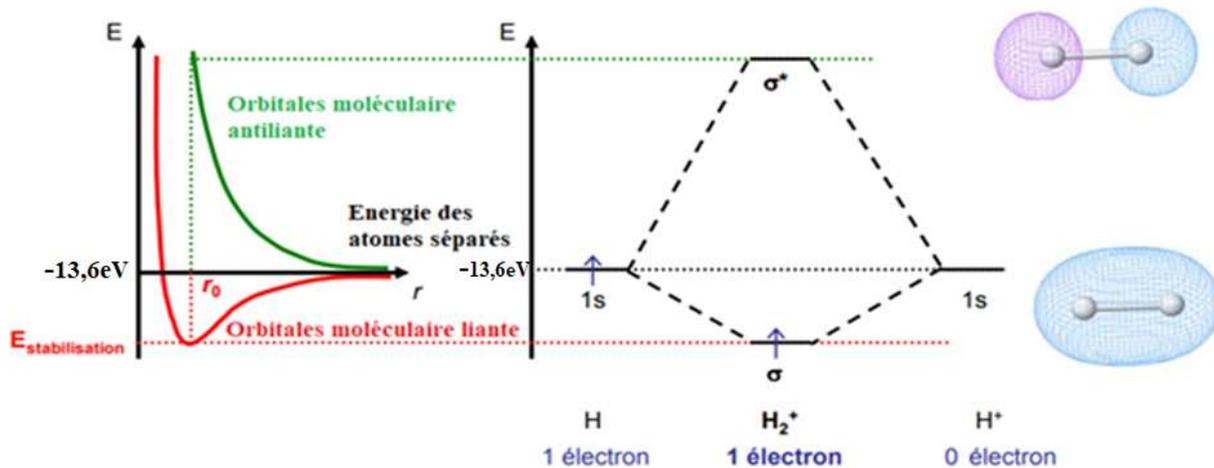


Dans cette orbitale, l'électron ne lie pas les noyaux, mais tend à les éloigner

Niveaux d'énergie

La résolution complète de l'équation de **Schrödinger** conduit à la **valeur des énergies** des deux orbitales moléculaires. On trouve que l'énergie de **l'orbitale liante** est **plus basse** que **celle des atomes** séparés ce qui correspond bien à une **stabilisation**. Inversement l'orbitale **antiliante** correspond à une énergie **plus élevée** ce qui correspond à une **déstabilisation**.

En définitive, en se recouvrant les deux orbitales **atomiques de même énergie** donnent naissance à **deux orbitales moléculaires d'énergies différentes**, l'une liante **stabilisée** et l'autre antiliante **déstabilisée**.



Configuration électronique de l'ion H_2^+ : $(\sigma_{1s})^1$

Règle :

2 OA donnent 2 OM : 1 liante (somme +) et l'autre antiliante (différence -) L'énergie des OM dépend du taux de recouvrement, par conséquent une OM liante est de plus basse énergie qu'une OM antiliante.

Le remplissage des niveaux se fait par :

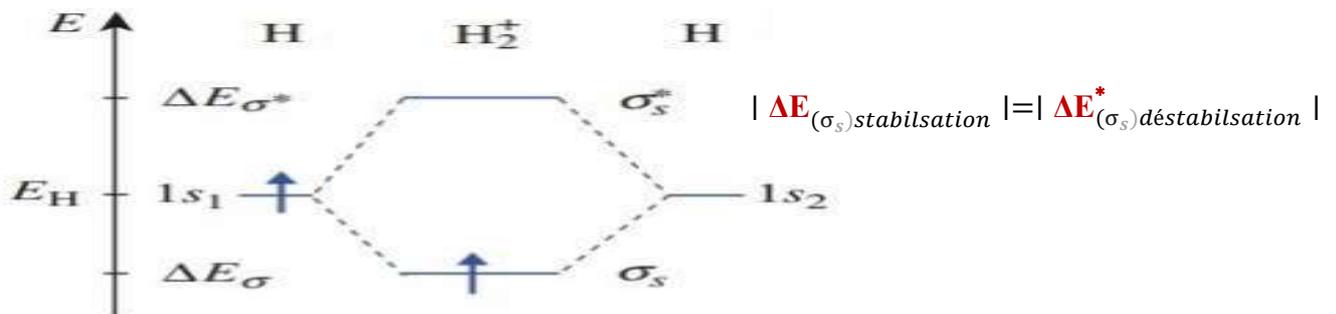
- Energie croissante.
- Principe de Pauli (2 électrons par OM, Spin opposés)

- Règle de Hund : On place un électron dans chaque orbitale moléculaire de même énergie avant d'apparier deux électrons sur un même niveau

Remarque Importante

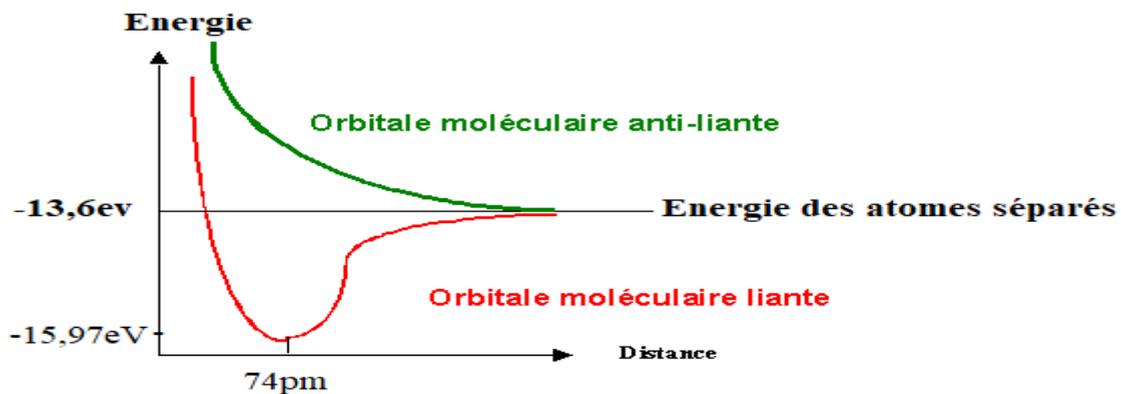
L'énergie de stabilisation ΔE de l'orbitale liante est inférieure, en valeur absolue à l'énergie de déstabilisation ΔE^* de l'orbitale antiliante.

Généralement on néglige l'intégrale de recouvrement S et dans ce cas on obtient un diagramme symétrique

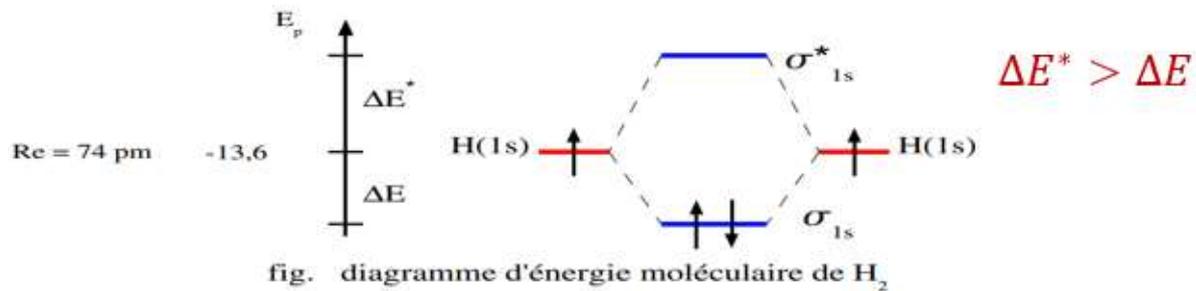


3) Molécule diatomique di électronique H_2

Nous admettons que les résultats obtenus pour H_2^+ sont généralisables aux autres molécules diatomiques homonucléaires : H_2 , He_2 , Li_2 ...



On peut montrer et nous l'admettons que la déstabilisation de l'orbitale antiliante est supérieure à la stabilisation de l'orbitale liante.



Configuration électronique de l'ion H_2^- : $(\sigma_{1s})^2$

La configuration électronique stable est obtenue quand les 2 électrons sont dans l'orbitale d'énergie la plus basse. L'énergie électronique totale de la molécule est la somme des énergies des électrons de la molécule :

$$E = \sum n_i E_i$$

$$= 2 \cdot E_{\sigma_{1s}} = 2 \cdot (-15,97) = -31,94 eV$$

La molécule H_2 est plus stable que les atomes H séparés car son niveau d'énergie est plus bas.

4) Caractéristiques physiques des liaisons de covalence

- a. Longueur de liaison (Voir la page 27 partie I)
- b. Energie de dissociation (ΔH_d) (Voir la page 28)
- c. Ordre ou indice de liaison (n_l : nombre de liaison)

On définit l'indice de liaison n_l comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n^* : $n_l = \frac{1}{2}(n - n^*)$

Plus l'ordre de liaison est élevé, plus la molécule est stable, plus la distance internucléaire est courte.

Si $n_l = 0$ la molécule n'existe pas.

Dans le cas de H_2 : $n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$ on retrouve la liaison simple du modèle de Lewis.

d. Propriétés magnétiques

Les électrons se comportent comme de petits aimants et selon leur arrangement vont conférer des propriétés magnétiques différentes à la matière.

i. Diamagnétisme

Si tous les électrons d'une molécule sont associés par paires (appariés) les moments magnétiques des électrons s'annulent deux à deux.

La substance **ne possède alors pas de moment magnétique permanent**. En présence d'un champ magnétique extérieur ce type de substance est repoussé par les pôles de l'aimant.

ii. Paramagnétisme

Les molécules possédant des électrons célibataires (non appariés) possèdent un moment magnétique non nul.

En présence d'un champ magnétique extérieur elles seront attirées par les pôles de l'aimant. L'unité couramment employée pour exprimer le moment magnétique est le **Magnéton de Bohr μ_B** . On peut estimer le moment magnétique (en magnétons de Bohr) d'une molécule paramagnétique par la formule : $\mu = \sqrt{n(n+2)}$

n : nombre d'électrons célibataires

	H_2^+	H_2	He_2^+	He_2
config. électronique	$\sigma_{1s}^1 \sigma_{1s}^* 0$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^* 0$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^* 1$	$\sigma_{1s}^2 \sigma_{1s}^* 2$
ordre de liaison	0,5	1	0,5	0
d_{A-B} (nm)	0,106	0,074	0,108	pas de liaison
ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	- 255	- 435	- 297	pas de liaison

⇒ Edifice ∃ si l'ordre de liaison > 0
 ⇒ + l'ordre de liaison est grand,
 + d_{A-B} est faible et + la liaison est forte

5) Orbitales moléculaire des diatomiques homo-nucléaires de la deuxième période.

Les orbitales atomiques (O.A) qui intervient dans la formation des orbitales moléculaires (O.M) dont les O.A de valence.

Atome A_1 ($2s_{A_1}$, $2p_{x(A_1)}$, $2p_{y(A_1)}$, $2p_{z(A_1)}$)

Atome A_2 ($2s_{A_2}$, $2p_{x(A_2)}$, $2p_{y(A_2)}$, $2p_{z(A_2)}$).

Les O.A qui peuvent se recouvrir sont celles qui possèdent les mêmes éléments de symétrie et ont la même énergie (ou des énergies voisines <17eV).

Les O.M obtenues par recouvrement des O.A sont de deux types :

a. Les orbitales σ , σ^*

On choisit l'axe oz comme axe internucléaire.

Les orbitales moléculaires σ , σ^* : Les O.M σ sont obtenues par recouvrement axial des orbitales atomiques des atomes A et A'.

Les deux O.A $2s$ (symétrie sphérique) se recouvrent pour donner deux O.M : σ_{2s} (orbitale moléculaire liante) et σ_{2s}^* (orbitale moléculaire Antiliante) (voir la figure de la molécule H_2^+).

$$\sigma_{2s} = N(\Psi_{2s_{A_1}} + \Psi_{2s_{A_2}})$$

$$\sigma_{2s}^* = N(\Psi_{2s_{A_1}} - \Psi_{2s_{A_2}})$$

Ou bien

$$\sigma_{2s} = N(2s_{A_1} + 2s_{A_2})$$

$$\sigma_{2s}^* = N(2s_{A_1} - 2s_{A_2})$$

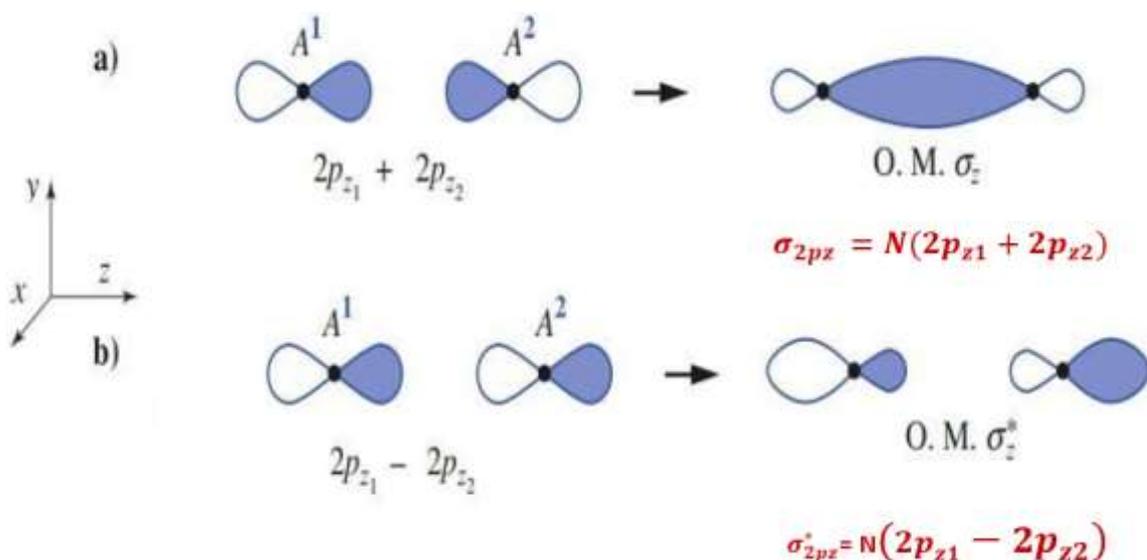
Comme le cas dans des orbitales s le recouvrement des deux O.A ($2p_{z(A_1)}$ et $2p_{z(A_2)}$) doit se faire suivant l'axe des z (Par convention). Le recouvrement axial des O.A $2p_z(A_1)$ et $2p_z(A_2)$ conduit à deux orbitales moléculaires l'une est dite liante σ_{2pz} et l'autre antiliante: σ_{2pz}^* (ou σ_{pz}^*).

$$\sigma_{2pz} = N(2p_{z(A_1)} + 2p_{z(A_2)})$$

O.M.Liante

$$\sigma_{2pz}^* = N(2p_{z(A_1)} - 2p_{z(A_2)})$$

O.M.Anti-liante

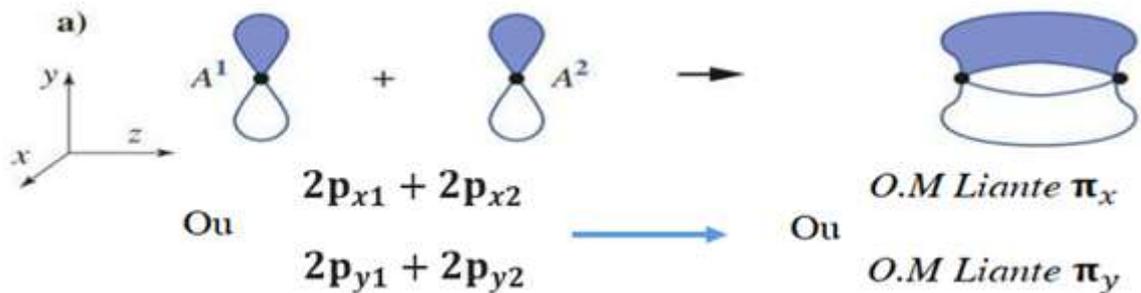


b. Les orbitales π

L'axe (Oz) étant l'axe de la molécule, les 2 O.A $2p_x(A_1)$ et $2p_x(A_2)$, aussi bien que les orbitales $2p_y(A_1)$ et $2p_y(A_2)$ ne peuvent pas se recouvrir axialement, il y aura donc un recouvrement latéral conduisant aux OM de type π . Les O.A $2p_x(A_1)$ et $2p_x(A_2)$ donneront des O.M π_{2px} (liante) et π_{2px}^* (Antiliante). Pour les deux OA $2p_y(A_1)$ et $2p_y(A_2)$ donneront des OM π_{2py} (Liante) et π_{2py}^* (Antiliante).

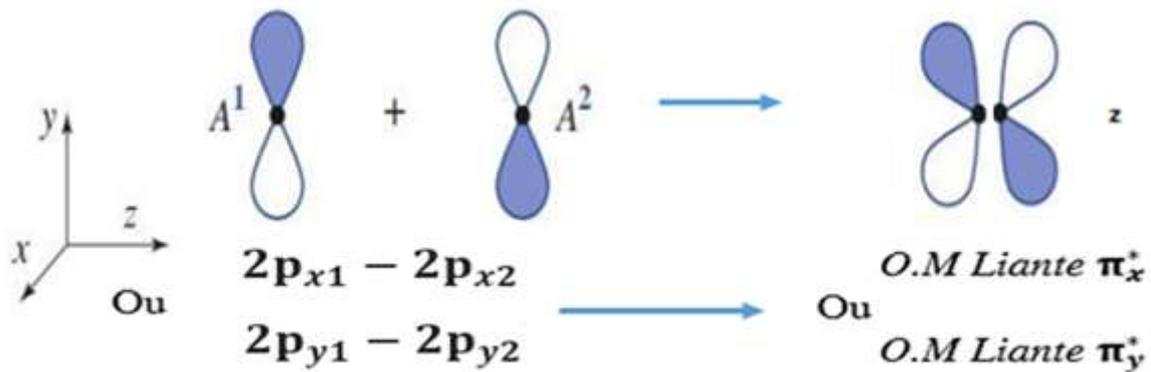
$$\pi_{2px} = b(2p_{x(A_1)} + 2p_{x(A_2)})$$

$$\pi_{2py} = b(2p_{y(A_1)} + 2p_{y(A_2)})$$



$$\pi_{2px}^* = b^*(2p_{x(A_1)} - 2p_{x(A_2)})$$

$$\pi_{2py}^* = b^*(2p_{y(A_1)} - 2p_{y(A_2)})$$



N.B : les O.M. π_y et π_x ont la même énergie ainsi que les O.M. π_{xy}^* et π_{yx}^* .

6) Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p

Dans le cas où la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est grande (17eV). Le niveau d'énergie de l'OM σ_z se trouve plus bas que celui des deux OM π_x et π_y .

Seuls les O.A de valence interviennent dans la formation de la liaison : $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$.

Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A > 7$.

A partir de de 8 OA, on construit 8OM :

- 4 O.M liantes.
- 4 O.M antiliante.
- Comme le cas des atomes, la structure électronique des molécules est écrite dans l'ordre énergétique croissant. Le remplissage des O.M se fait en respectant les règles de stabilité, de Hun et de Pauli.

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \sigma_z < \sigma_z^* < \pi_x = \pi_y < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

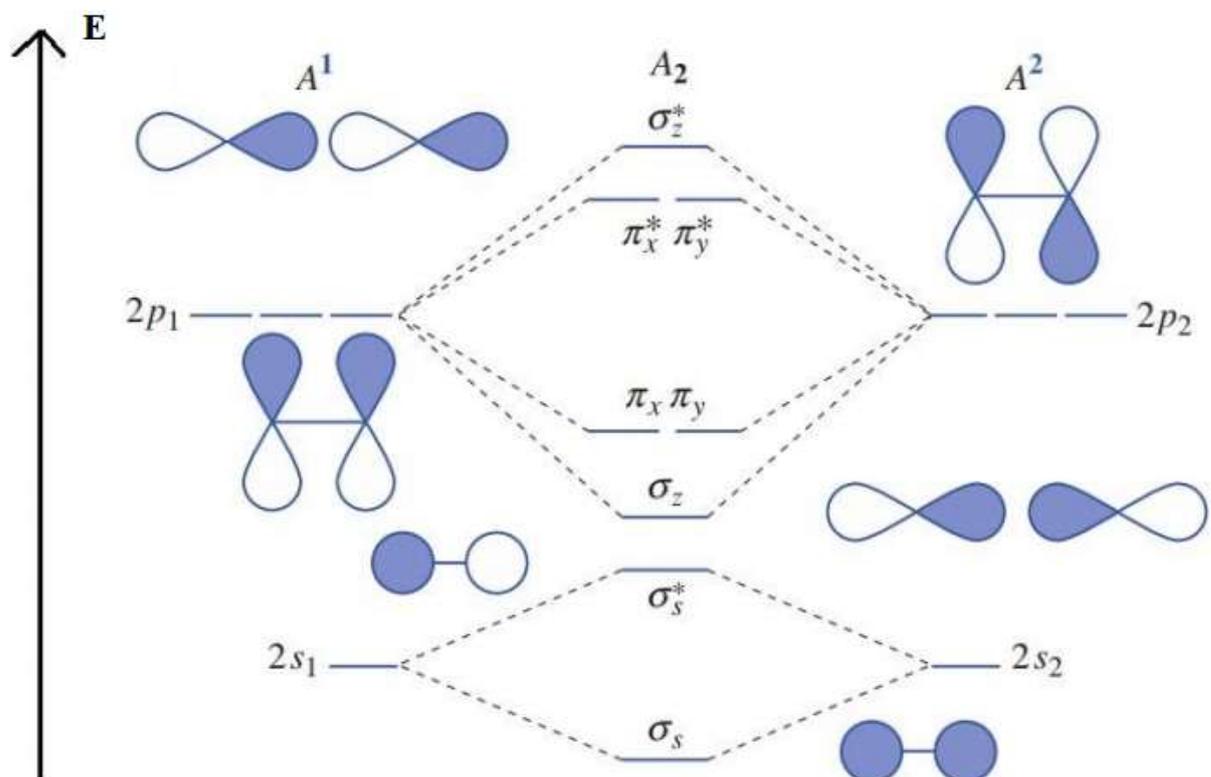


Diagramme énergétique des O.M. sans interaction s-p

Exemple : Application à la molécule O_2 :

La configuration électronique de la molécule O_2 est :

L'ordre de liaison :

La molécule possède 2 électrons célibataires, elle est **paramagnétique**. **Cela est confirmé expérimentalement.**

7) Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

Dans ce cas la différence entre les niveaux d'énergie 2s et 2p, est faible, on assiste au mélange de ces orbitales connus sous le nom d'interaction s-p. Le niveau d'énergie des deux O.M π_x et π_y se trouve **plus bas (plus stable)** que celui de l'O.M. σ_z (σ_p). **Le diagramme obtenu est appelé diagramme corrélé.** Seules les O.A. **de valence** interviennent dans **la formation** de la **liaison chimique** : $2s\ 2p_x\ 2p_y\ 2p_z$.

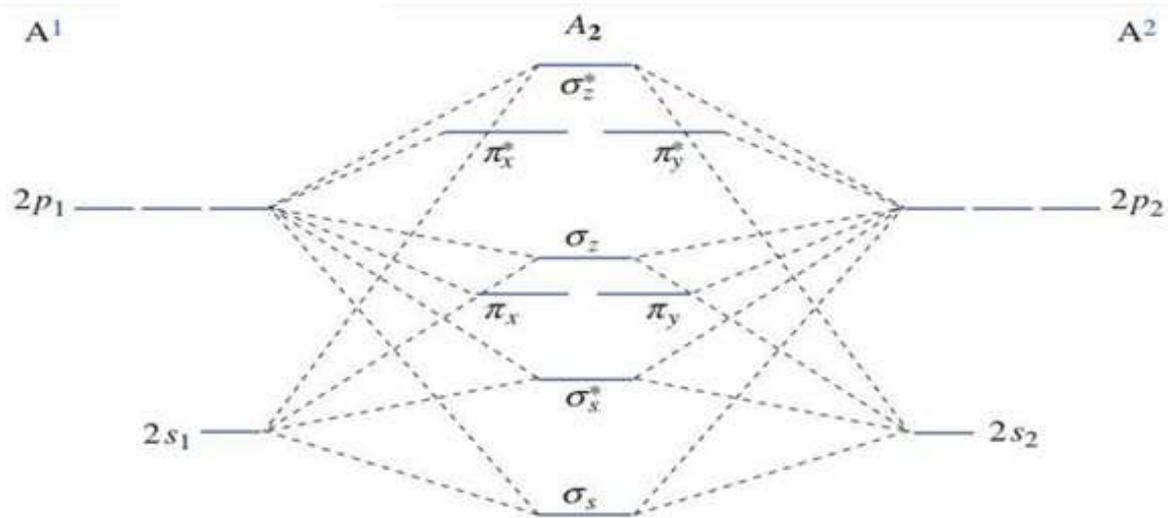
Ce diagramme énergétique est valable pour les molécules de type A_2 dont $Z_A \leq 7$. A partir de 8 O.A on construit 8 O.M :

4 O.M liantes.

4 O.M anti-liantes.

L'ordre énergétique croissant des O.M. est le suivant :

$$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_z < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_z^*$$

Diagramme d'orbitales moléculaires corrélé des molécules A_2 .

Application : diagramme énergétique de la molécule N_2

8) Ionisation des molécules

Comme pour les atomes isolés il est possible d'ioniser les molécules, c'est à dire de leur enlever ou ajouter des électrons.

Cette ionisation va entraîner des modifications pour l'énergie de la liaison et sa longueur.

C'est la nature liante ou non liante de l'électron enlevé ou ajouté qui va décider de l'effet de l'ionisation.

Dans le cas de l'ajout d'un électron :

Liant	Antiliante
L'anion obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale.	L'anion obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale
L'indice de liaison augmente d'une demi-liaison	L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison
L'énergie de la liaison est augmentée	L'énergie de la liaison est diminuée
La longueur de la liaison est diminuée	La longueur de la liaison est augmentée

Dans le cas de l'enlèvement d'un électron :

Liant	Antiliante
Le cation obtenu est moins stable que la molécule neutre initiale	Le cation obtenu est plus stable que la molécule neutre initiale
L'indice de liaison diminue d'une demi-liaison	L'indice de liaison augmente d'une demi-liaison
L'énergie de la liaison est diminuée	L'énergie de la liaison est augmentée
La longueur de la liaison est augmentée	La longueur de la liaison est diminuée

9) Diagramme énergétique des orbitales moléculaire des molécules diatomiques hétéronucléaires :

Les résultats obtenus pour les molécules diatomiques homonucléaires A_2 sont généralisables aux autres molécules et en particulier aux molécules diatomiques hétéronucléaires AB.

Dans ce cas-là, la fonction d'onde moléculaire s'écrit : $\Psi_{OM} = a\Psi_A + b\Psi_B$ avec $a^2 + b^2 = 1$

- Si l'atome B est plus électronégatif que A : $X_B < X_A$; les O.A de B seront plus stable et auront une énergie inférieure à celle de l'atome A

On considère les O.A de valence des atomes A et B.

Atome A : $2s_A 2p_A$

Atome B : $2s_B 2p_B$

$E_{2s_B} < E_{2s_A}$ et $E_{2p_B} < E_{2p_A}$



Les orbitales moléculaires ne sont plus symétriques.

2 cas sont possibles suivant la différence d'énergie entre les O.A de A et B

1^{er} cas : les énergies sont très voisines

Un des éléments à son numéro atomique $Z \leq 7$  il y a interaction s-p

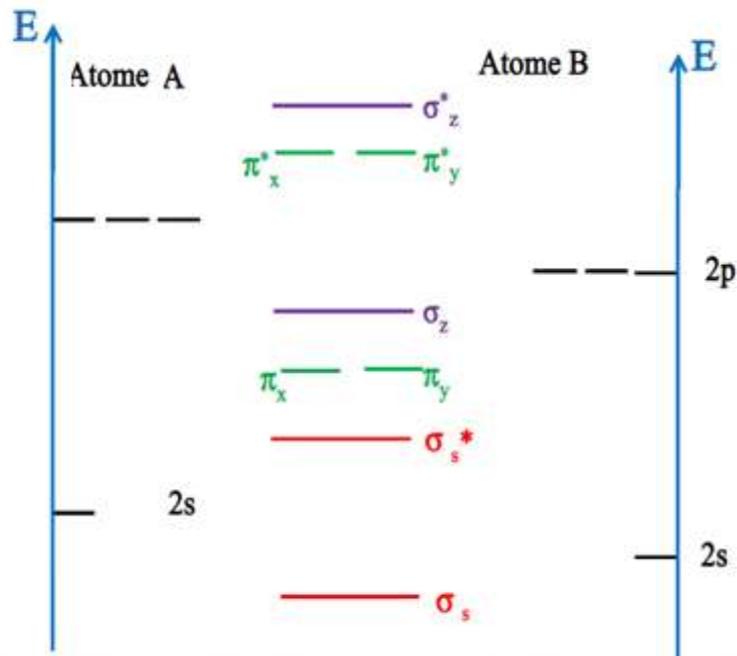


Diagramme énergétique des O.M. avec interaction s-p

Exemple : La molécule CO

On donne les énergies des orbitales atomiques de C et O suivantes :

	1s	2s	2p
C :	-307eV	-19,0eV	-11,7eV
O :	-560eV	-33,7eV	-17,1eV

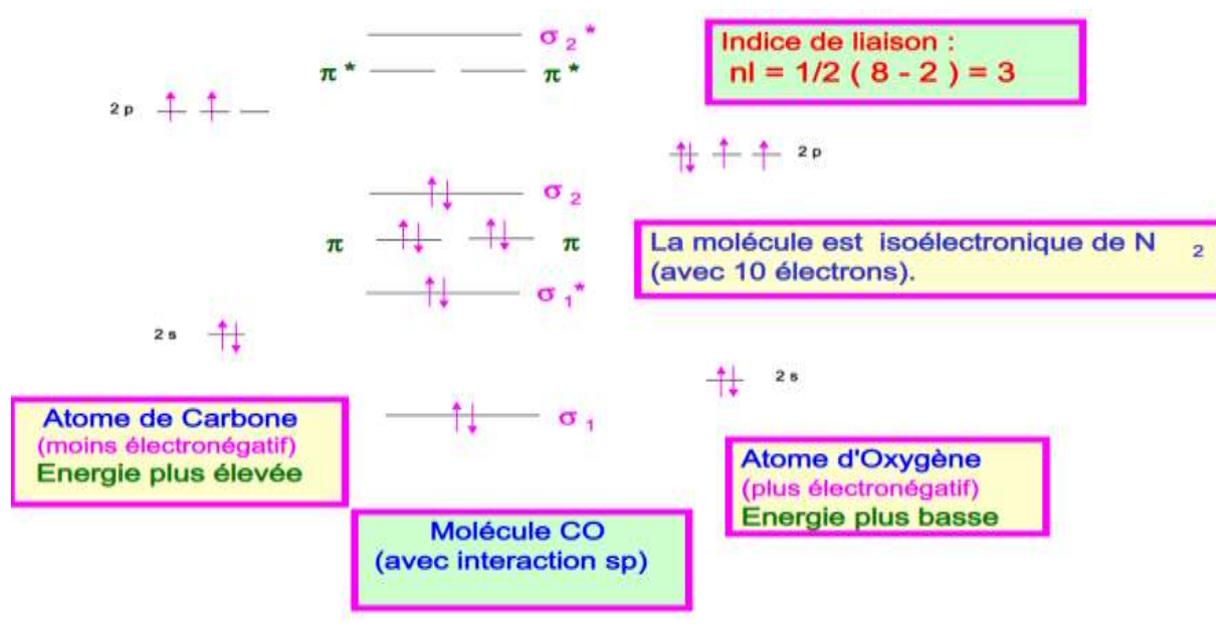
Tracer le diagramme d'énergie de CO.

Les électronégativités de C et O sont suffisamment proches pour leurs niveaux respectifs s et p puissent interagir entre eux.

$$C (Z=6) = 1s^2 2s^2 2p^2 \quad ; \quad O (Z=8) = 1s^2 2s^2 2p^4$$

On peut alors construire le schéma de corrélation des orbitales moléculaires suivant :

L'oxygène est plus électronégatif que le carbone → les énergies des O.A de l'oxygène sont plus basses que celle des O.A de l'azote.



2ème cas : Les atomes A et B ont des électronégativités très différentes : (Les énergies sont très différentes)

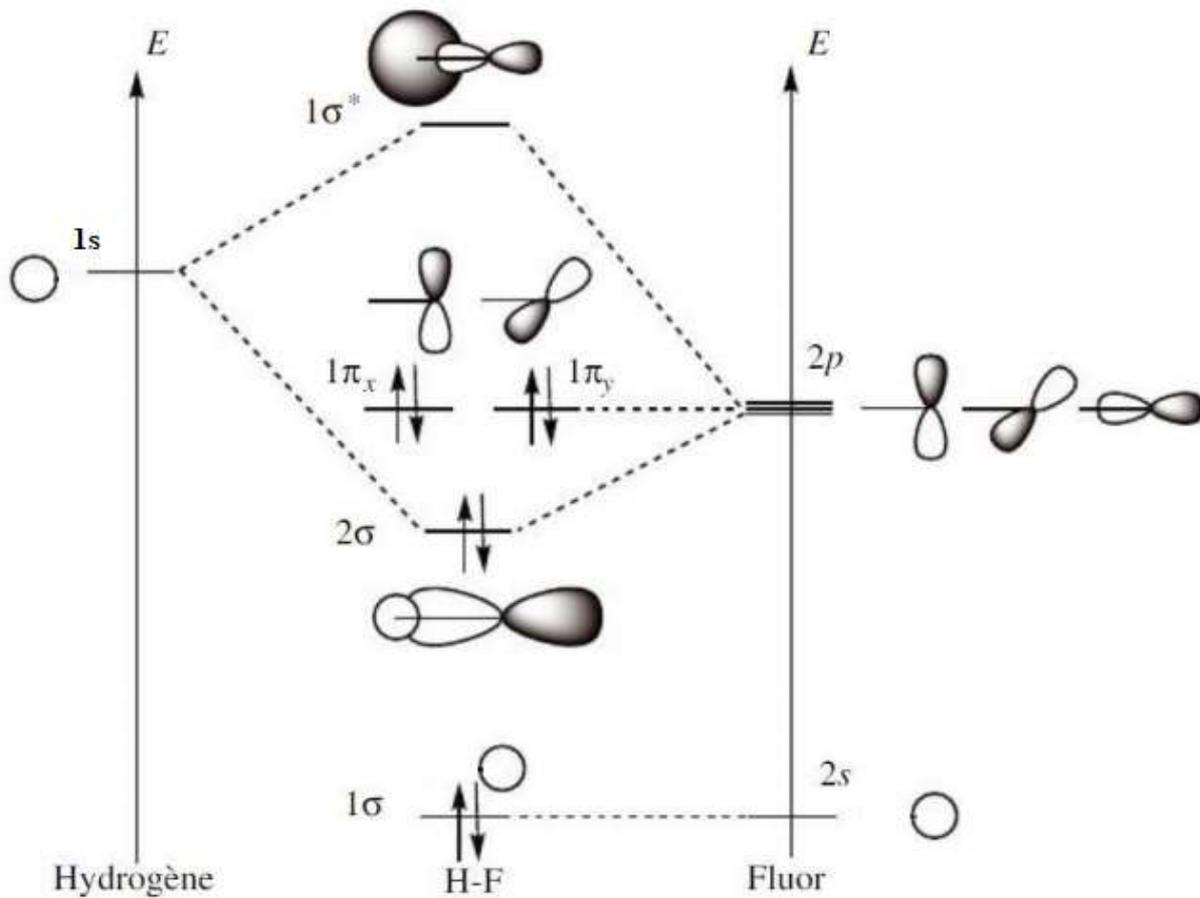
Exemple HF

$$H (Z=1) = 1s^1 \quad ; E(1s)_H = -13,6eV$$

$$F (Z=9) = 1s^2 2s^2 2p^5 \quad ; E(2s)_F = -42,6eV \quad E(2p)_F = -18eV$$

La **2s** est trop éloigné en énergie de la 1s de H ne peut interagir avec celle-ci et reste au même niveau pour HF.

Le seul recouvrement possible se fait entre **1s(H)** et **2p_z(F)** (recouvrement axial).



La configuration électronique d'HF est : $2s^2 \sigma_z^2 2p_x^2 2p_y^2$

$n_l = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1$, on a une liaison covalente simple (liaison σ) et **trois doublets non liants** autour de F.

10) Molécules poly-atomiques (Théorie de l'hybridation)

.....

A suivre