

# Construction des diagrammes d'orbitales moléculaires

*Le modèle des orbitales moléculaires permet de déterminer de façon approchée la hiérarchie des niveaux d'énergie d'une molécule et de relier ainsi la réactivité de la molécule à l'occupation de ces niveaux .*

## ***I Rappel des règles de construction***

### ***1- Conditions d'interaction***

Les orbitales moléculaires (OM) de la molécule sont construites par combinaison linéaire des orbitales atomiques (OA) des deux atomes. Pour que la combinaison de deux OA (on emploie souvent le terme “interaction” des OA) conduise à une OM acceptable, elles doivent remplir plusieurs conditions (voir calculs annexes):

***- les deux OA doivent être d'énergie voisine***

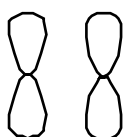
***- les deux OA doivent avoir le plus grand recouvrement possible***

### ***2 - Différents types de recouvrement***

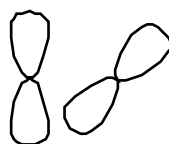
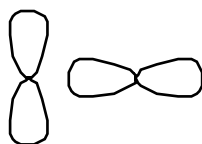
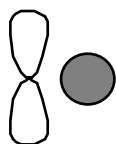
Cette dernière condition implique que les deux orbitales doivent posséder un même élément de symétrie selon lequel s'effectue leur combinaison . Quand cet élément est un axe, on parle de recouvrement axial de type  $\sigma$ , quand il s'agit d'un plan, on parle de recouvrement de type  $\pi$ .



Recouvrement axiaux de  
type  $\sigma$

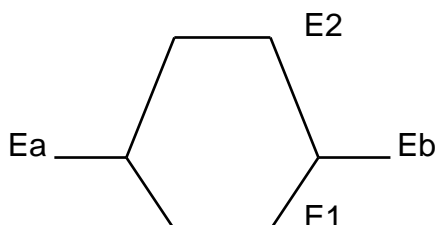


Recouvrement latéral de  
type  $\pi$



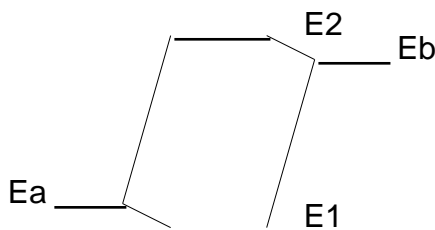
Recouvrement nuls par symétrie donc non-liants

### 3 - Interaction de deux OA identiques



On obtient par combinaison deux niveaux d'énergie moléculaire. Le premier est stabilisé et correspond à la combinaison en phase (combinaison dite "liante") des deux OA, le second déstabilisé correspond à la combinaison en opposition de phase (dite "antiliante"). Le point essentiel à retenir est que la déstabilisation est *supérieure* à la stabilisation et que l'écart  $E_2 - E_1$  augmente avec le recouvrement des deux orbitales.

### 4 - Interaction de deux OA différentes



Si les énergies des orbitales atomiques  $\phi_A$  et  $\phi_B$  sont assez différentes, les stabilisation et déstabilisation sont faibles en accord avec une interaction plus faible (la déstabilisation reste supérieure à la stabilisation).  $E_1$  sera alors proche de  $E_A$  et  $E_2$  de  $E_B$ . On peut montrer que l'écart  $E_2 - E_1$  est proportionnel à  $S_{AB}^2$  et inversement proportionnel à  $E_2 - E_1$ .

De même,  $\Psi_1$  sera proche de  $\phi_A$  (et  $\Psi_2$  de  $\phi_B$ ) ce qui signifie que le coefficient de  $\phi_A$  dans la combinaison sera le plus important.

On peut dire que le niveau moléculaire  $E_1$  dans la molécule correspond au niveau atomique  $E_A$  perturbé par l'interaction avec le niveau  $E_B$ . On retiendra qu'un niveau est stabilisé par interaction avec un niveau d'énergie supérieure et déstabilisé par interaction avec un niveau d'énergie inférieure.

### 5 - Interaction à 2 ou 4 électrons

Le remplissage des niveaux moléculaires s'effectue suivant les mêmes règles que celui des niveaux atomiques.

Lorsque les deux niveaux atomiques apportent deux électrons, ces deux électrons peuplent le niveau  $E_1$  ce qui correspond à un gain d'énergie. L'interaction à deux électrons a donc un caractère liant. Il est à noter que ces deux électrons peuvent venir chacun d'un atome (mise en commun d'un doublet) ou tous deux d'un même atome (don d'un doublet).

Lorsque l'interaction implique quatre électrons, les deux niveaux moléculaires  $E_1$  et  $E_2$  sont peuplés ce qui correspond à une déstabilisation globale. L'interaction a donc un caractère antiliant. On retrouve ce fait dans la répulsion stérique de deux nuages électroniques saturés (répulsion de Van Der Waals) ou dans la non existence d'une molécule telle que  $\text{He}_2$ .

L'interaction à trois électrons peut être stabilisante ou déstabilisante suivant les cas mais n'est que très rarement rencontrée.

## ***II Diagramme des OM des molécules diatomiques homonucléaires***

### ***1 - Etude générale des molécules $A_2$***

Les orbitales atomiques considérées sont les orbitales 2s et 2p. Les orbitales 1s, trop profondes en énergie, ne sont pas perturbées par la formation de la liaison et restent quasi inchangées.

A priori, on peut envisager deux types de recouvrement axiaux entre 2s et 2s d'une part et 2s et  $2p_z$  d'autre part. On va dans un premier temps négliger l'interaction 2s- $2p_z$  compte tenu de la différence d'énergie des niveaux. On peut alors construire :

- 2 niveaux, liant et antiliant, par interaction des 2s ( $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$ )
- 2 niveaux, liant et antiliant, par interaction des  $2p_z$  ( $\sigma_{2p_z}$  et  $\sigma_{2p_z}^*$ )
- 4 niveaux, 2 liants et 2 antiliants, par recouvrement latéral des  $2p_x$  et  $2p_y$  ( $\pi_x$ ,  $\pi_x^*$ ,  $\pi_y$ ,  $\pi_y^*$ )

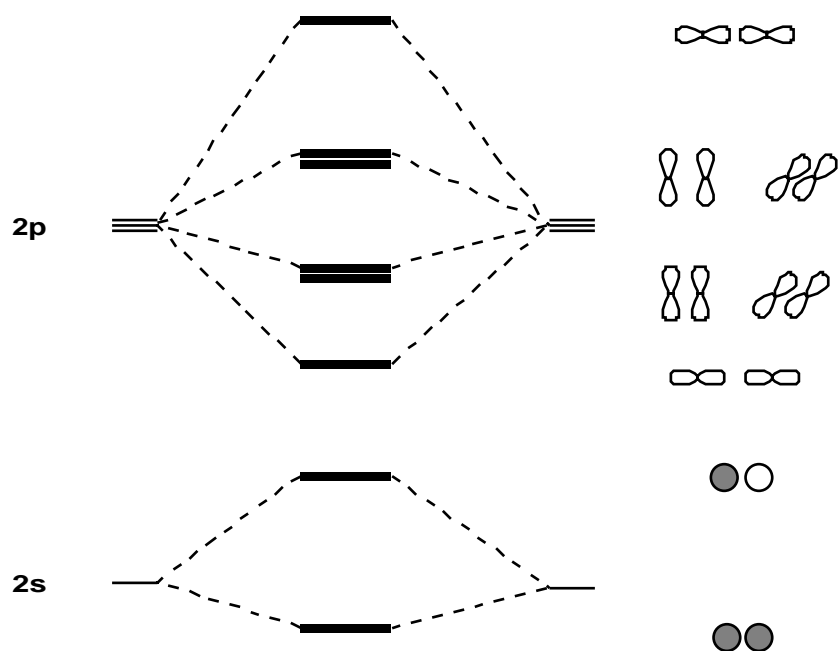
L'interaction  $\sigma$ , pour une distance internucléaire donnée, étant plus importante que l'interaction  $\pi$ , les niveaux  $\sigma_{2p_z}$  et  $\sigma_{2p_z}^*$  encadrent les niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ .

### ***Utilisation :***

Ce type de diagramme est utilisable pour les molécules présentant une faible interaction 2s-2p telles  $\text{F}_2$  et  $\text{O}_2$ .

Dans le cas de  $\text{O}_2$ , par exemple, le modèle interprète très bien l'existence de deux électrons célibataires non prévus par le modèle de Lewis.

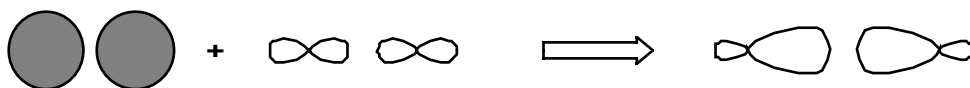
On définit l'ordre de liaison comme étant la demi différence des électrons présents sur les niveaux liants et antiliants. On trouve ainsi des ordres de 1 et 2 pour  $\text{F}_2$  et  $\text{O}_2$ .



## 2 - Diagramme corrélié - "Hybridation" $sp$

On peut prendre en compte a posteriori l'interaction  $2s-2p_z$  négligée précédemment en considérant que  $\sigma_s$  et  $\sigma_{2p_z}$  d'une part,  $\sigma_s^*$  et  $\sigma_{2p_z}^*$  d'autre part, ont les mêmes caractères de symétrie et sont donc susceptibles de se perturber mutuellement. L'évolution correspondante des niveaux se retrouve qualitativement avec la règle précédente de combinaison de deux niveaux différents.

L'orbitale  $\sigma_s$  sera donc stabilisée légèrement par combinaison en phase avec une faible proportion de  $\sigma_{2p_z}$



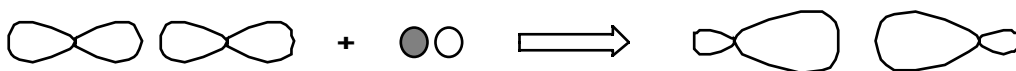
L'orbitale  $\sigma_s^*$  sera rendue moins antiliante par combinaison avec une petite proportion de  $\sigma_{2p_z}^*$



L'orbitale  $\sigma_{2p_z}$  sera rendue moins liante par combinaison avec une petite proportion de  $\sigma_s$

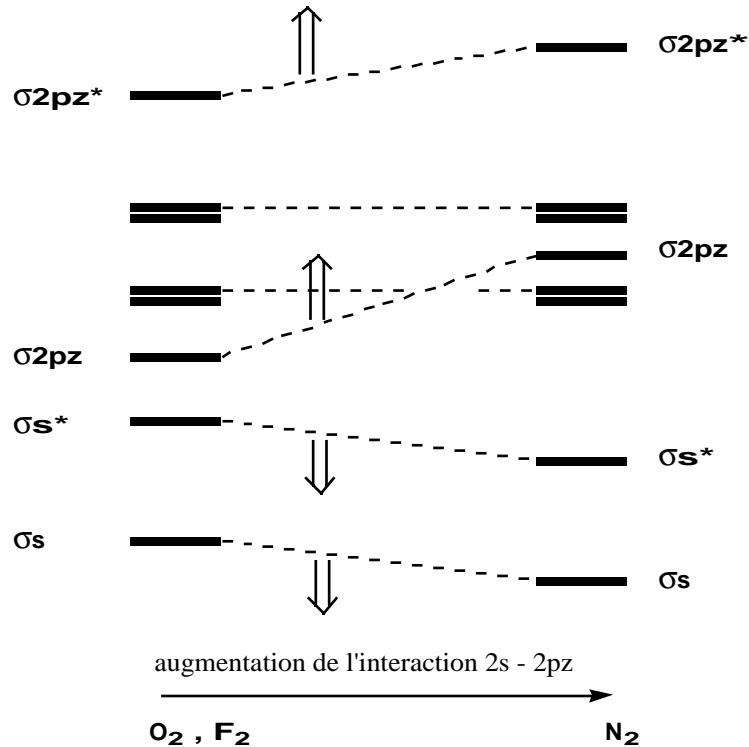


L'orbitale  $\sigma_{2p_z}^*$  sera rendue plus antiliante par combinaison avec une petite proportion de  $\sigma_s^*$



L'orbitale moléculaire étant construite par mélange des orbitales atomiques s et p, on emploie dans de nombreux ouvrages le terme "d'hybridation sp" pour qualifier cette situation (il s'agit en fait d'un vocabulaire emprunté improprement à un autre modèle plus ancien).

On peut tracer un diagramme dit de corrélation pour résumer l'évolution des niveaux en fonction de l'interaction 2s-2pz :



Les orbitales 2px et 2py ayant des recouvrements nuls avec 2s et 2pz, les orbitales moléculaires  $\pi$  ne seront pas affectées par l'interaction 2s-2pz. On comprend donc qu'il se produise un croisement des niveaux  $\sigma_{2pz}$  et  $\pi_x, \pi_y$  quand l'interaction devient suffisante ce qui expérimentalement s'observe pour l'azote (et les éléments situés à sa gauche dans la classification)

## /// Application à d'autres molécules

### 1 - Molécules diatomiques hétéronucléaires AB

#### a - HF

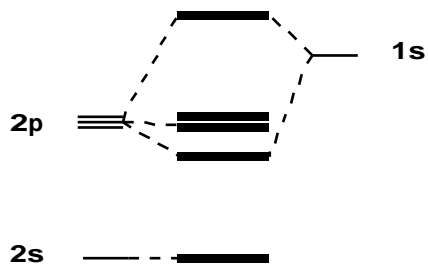
Les énergies des divers niveaux atomiques sont (1 u.a. = 27.2 eV):

	1s	2s	2p
H	- 0.5		
F	- 38	- 1.44	- 0.68

On peut considérer que l'orbitale 2s du fluor (et a fortiori la 1s) n'interagissent pas avec l'orbitale 1s de H. Les seules interactions à prendre en compte sont donc les interactions 1s(H) - 2p(F).

Les recouvrements 1s(H) - 2p<sub>x</sub>(F) ou 2p<sub>y</sub>(F) sont nuls, 2p<sub>x</sub>(F) et 2p<sub>y</sub>(F) sont donc non liantes.

On construit donc seulement deux niveaux à partir de 1s(H) et 2p<sub>z</sub>(F).



La prise en compte du recouvrement 2s-1s abaisse 2s et déstabilise  $\sigma_{2pz}$  sans que cela change l'allure qualitative du diagramme. On observe que l'orbitale moléculaire  $\sigma_{2pz}$  est proche du niveau 2p ce qui correspond au fait que la liaison H - F est très polaire donc ses électrons fortement localisés sur le fluor.

On retrouve trois doublets non-liants localisés sur le fluor ( d'énergies différentes...ce qui n'est pas dit par Lewis)).

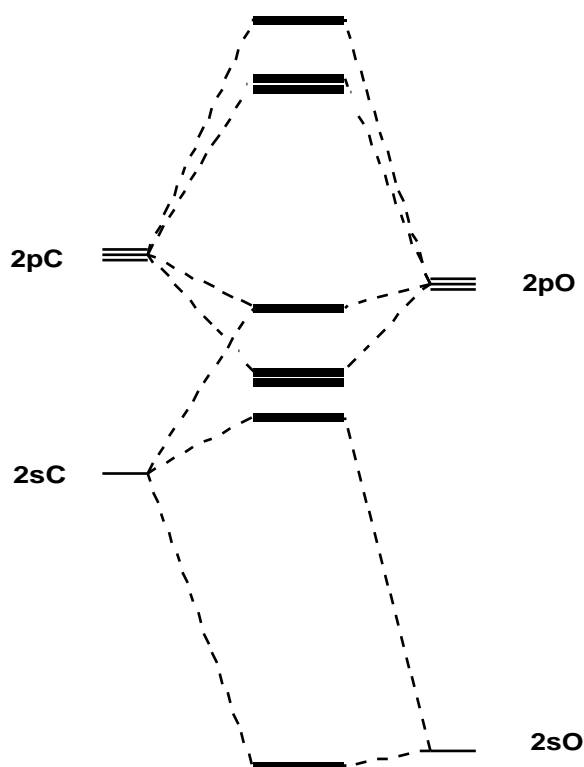
## b - CO

Les énergies des niveaux sont :

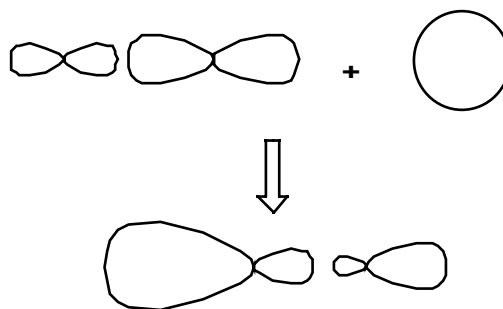
	2s	2p
C	- 0.7	- 0.43
O	- 1.2	- 0.5

On ne peut négliger ici l'influence du recouvrement 2s-2p dans le cas du carbone. Il faudra donc tenir compte de la déstabilisation apportée au niveau  $\sigma_{2pz}$  par l'orbitale 2s<sub>C</sub>. Cette déstabilisation fait passer l'orbitale moléculaire  $\sigma_{2pz}$  au dessus des orbitales moléculaires  $\pi$  et la rend quasi non-liante.

On notera que les orbitales atomiques de l'oxygène sont plus basses que celles du carbone en énergie en accord avec une électronégativité plus grande.



La contribution de  $2s_C$  diminue fortement le recouvrement  $2p_C-2p_O$  et augmente considérablement la probabilité de présence des électrons sur le carbone. Ce niveau étant le dernier niveau occupé de CO (10 électrons), la paire qui l'occupe aura le caractère d'une paire quasi non-liante fortement localisée sur le carbone.



## 2 - Etude des molécules $AH_2$ par la méthode des fragments

### a - Principe

La méthode précédente ne permet a priori que l'étude des molécules diatomiques. Pour pouvoir l'étendre aux molécules plus complexes, on décompose la molécule en fragments dont on détermine les orbitales moléculaires puis on combine ces orbitales pour obtenir celles de la molécule complète. Pour étudier la molécule  $AH_2$ , on considère donc A combiné au fragment  $H \cdots H$

### b - Orbitales du fragment $H \cdots H$

Ces orbitales de fragment seront les combinaisons en phase et opposition de phase des orbitales atomiques  $1s$ . Les deux atomes d'hydrogène n'étant pas liés, ces combinaisons se font sans recouvrement donc sans variation d'énergie. On considérera donc les deux orbitales de fragment  $h_1$  et  $h_2$  de même énergie que les orbitales  $1s$  de l'hydrogène.



### c - Cas d'une molécule linéaire

On examine le recouvrement de  $h_1$  et  $h_2$  avec les orbitales atomiques  $2s$  et  $2p$  de A :



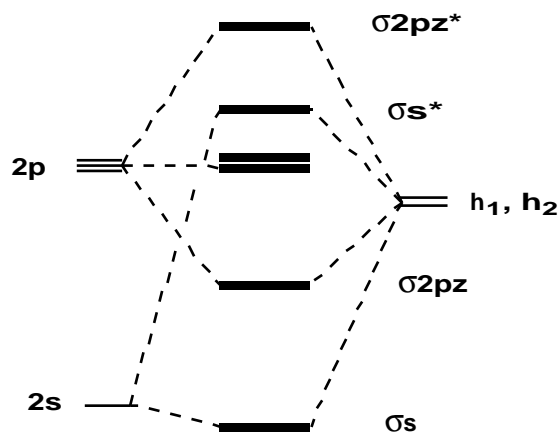
$h_1$  a un recouvrement nul avec les orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$  et n'interagit qu'avec  $2s$  pour donner deux niveaux liant et antiliant  $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$ .



$h_2$  a un recouvrement nul avec les orbitales  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et n'interagit qu'avec l'orbitale  $2p_z$ .



Les orbitales  $2p_x$ ,  $2p_y$  restent donc finalement non liantes.



#### **d - Etude de la molécule coudée**

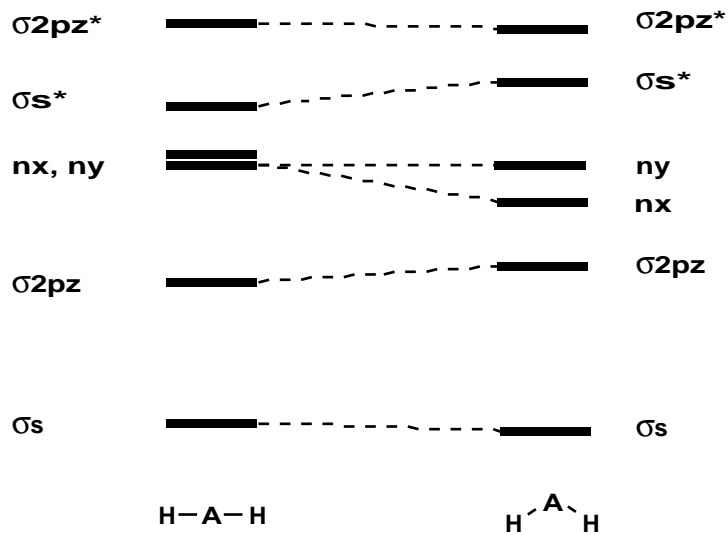
Deux différences interviennent lors de cette étude :

- une des orbitales  $2p$  non liante (appelons la  $2p_x$ ) recouvre légèrement l'orbitale  $h_1$
- le recouvrement entre  $h_2$  et  $2p_z$  devient moins important

L'évolution du niveau non liant  $2p_x$  est assez difficile à prévoir. On peut comme pour l'étude de l'hybridation  $sp$  considérer que  $2p_x$  interagit avec les niveaux de même symétrie  $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$ ,  $2p_x$  sera donc stabilisé par interaction liante avec  $\sigma_s^*$  et déstabilisé par interaction avec  $\sigma_s$ . Compte tenu de la plus grande proximité de  $\sigma_s^*$ , on peut penser que la stabilisation l'emporte (ce qui est effectivement le cas).

Le diagramme de corrélation est donc :





Ce diagramme peut être utilisé pour prévoir la géométrie de molécules simples telles  $\text{BeH}_2$  ou  $\text{H}_2\text{O}$  en utilisant la règle dite de la plus haute orbitale occupée (règle de Walsh) qui stipule que la géométrie la plus favorable est celle qui minimise l'énergie de ce niveau. Pour les molécules à 4 électrons ( $\text{BeH}_2$ ) la géométrie est linéaire. Pour les molécules à 6 électrons ( $\text{CH}_2$ ) ou 8 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) la géométrie est coudée. Pour  $\text{H}_2\text{O}$ , le niveau supérieur étant d'énergie constante, il convient d'examiner le niveau immédiatement inférieur.

### Diagramme et allure des OM de $\text{CH}_2$

