Chapitre 3

Modèle Quantique (ou Ondulatoire) de la Liaison Chimique

I- RAPPELS SUR LE MODÈLE QUANTIQUE DE L'ATOME

- La Mécanique Classique ne permet pas de décrire correctement le comportement des particules microscopiques (électrons, atomes , molécules, ...).

- C'est la Mécanique Ondulatoire ou Mécanique Quantique qui est adaptée à ces objets miniscules (Planck, De Broglie, Schrodinger, Heisenberg,...).

☞ Fondement de la M.Q. dans le cas de l'atome :

✓ **Un électron est décrit par une fonction mathématique $\psi(r,t)$ appelée fonction d'onde (ou orbitale ou case quantique) où r représente les coordonnées de l'électron.**

✓ **ψ et l'énergie correspondante E peuvent être calculées à priori en résolvant l'équation différentielle appelée Equation de Schrödinger :**

$$H\psi = E\psi$$

(H appelé Opérateur Hamiltonien)

Or, l'équation de Schrödinger ne peut être résolue exactement que pour l'atome d'hydrogène (1 seul électron) ou pour les hydrogénoïdes. Pour les atomes ou les molécules à plusieurs électrons, il faut faire des approximations pour pouvoir la résoudre.

☞ **La résolution de cette équation a montré que Ψ dépend de 3 nombres quantiques n, l, et m :**

$$\Psi_{n,l,m}$$

☞ **La fonction d'onde par elle-même n'a pas de signification physique, en revanche la valeur de son carré en un point de l'espace détermine la probabilité de présence dp de l'électron dans un volume dV autour de ce point :**

$$dp = \Psi^2 \, dV$$

☞ **Les fonctions d'onde Ψ sont donc des êtres mathématiques qui permettent de représenter les zones de forte densité électronique (appelées « orbitales ») associées à chaque triplet n, l, et m.**

EXPRESSIONS DES PREMIÈRES FONCTIONS D'ONDE Ψ (ORBITALES ATOMIQUES) POUR L'ATOME D'HYDROGÈNE :

Orbitale 1 s

n = 1, l = 0 , m = 0 :

$$\Psi_{1s}(r, \varphi, \theta) = 1/\sqrt{\pi}\,(Z/a_0)^{3/2} \exp(-Z r / a_0)$$

Orbitale 2 s

n = 2, l = 0 , m = 0

$$\Psi_{2s}(r, \varphi, \theta) = 1/4\sqrt{2\pi}\,(Z/a_0)^{3/2} \exp(2 - (Z r / a_0))$$

Orbitale $2p_z$

n = 2, l = 1 , m = 0

$$\Psi_{2pz}(r, \varphi, \theta) = 1/4\sqrt{2\pi}\,(Z/a_0)^{3/2}\,(Z\,r / a_0)\,\exp(-Z\,r / 2a_0)\cos\theta$$

Orbitale $2p_x$

n = 2, l = 1 , m = 1

$$\Psi_{2px}(r, \varphi, \theta) = 1/4\sqrt{2\pi}\,(Z/a_0)^{3/2}\,(Z\,r / a_0)\,\exp(-Z\,r / 2a_0)\sin\theta\cos\varphi$$

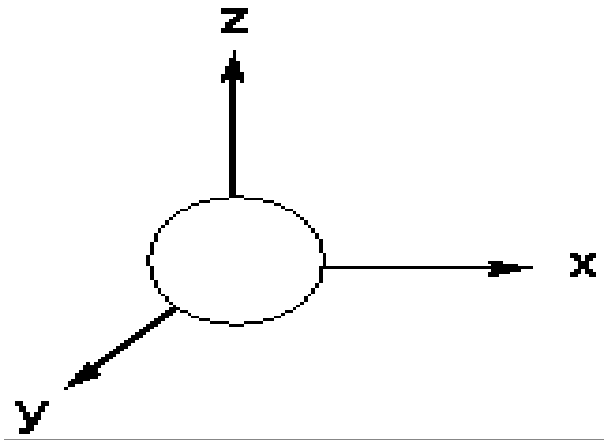
Orbitale $2p_y$

n = 2, l = 1 , m = -1

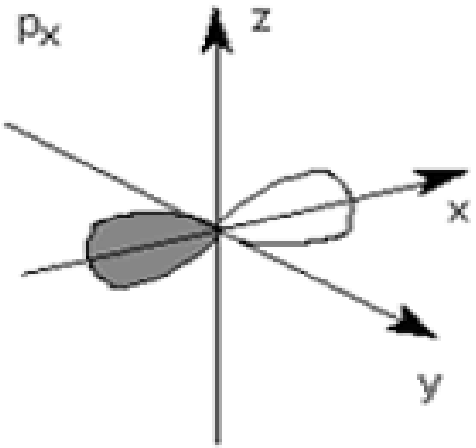
$$\Psi_{2py}(r, \varphi, \theta) = 1/4\sqrt{2\pi}\,(Z/a_0)^{3/2}\,(Z\,r / a_0)\,\exp(-Z\,r / 2a_0)\sin\theta\sin\varphi$$

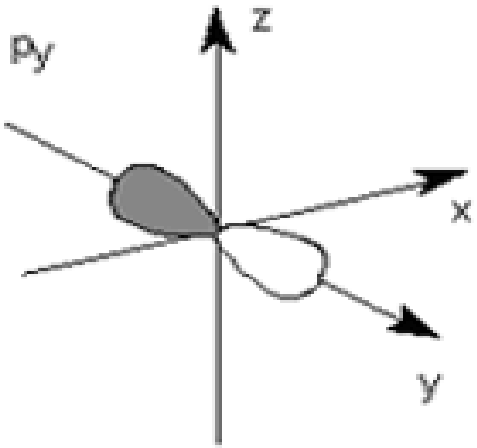
REPRÉSENTATION DES ORBITALES ATOMIQUES (DENSITÉS ÉLECTRONIQUES Ψ^2) :

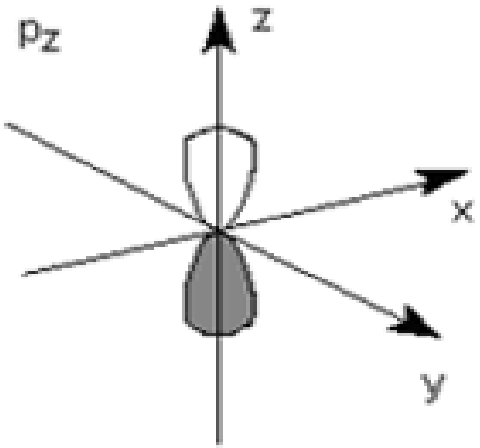
Orbitales s



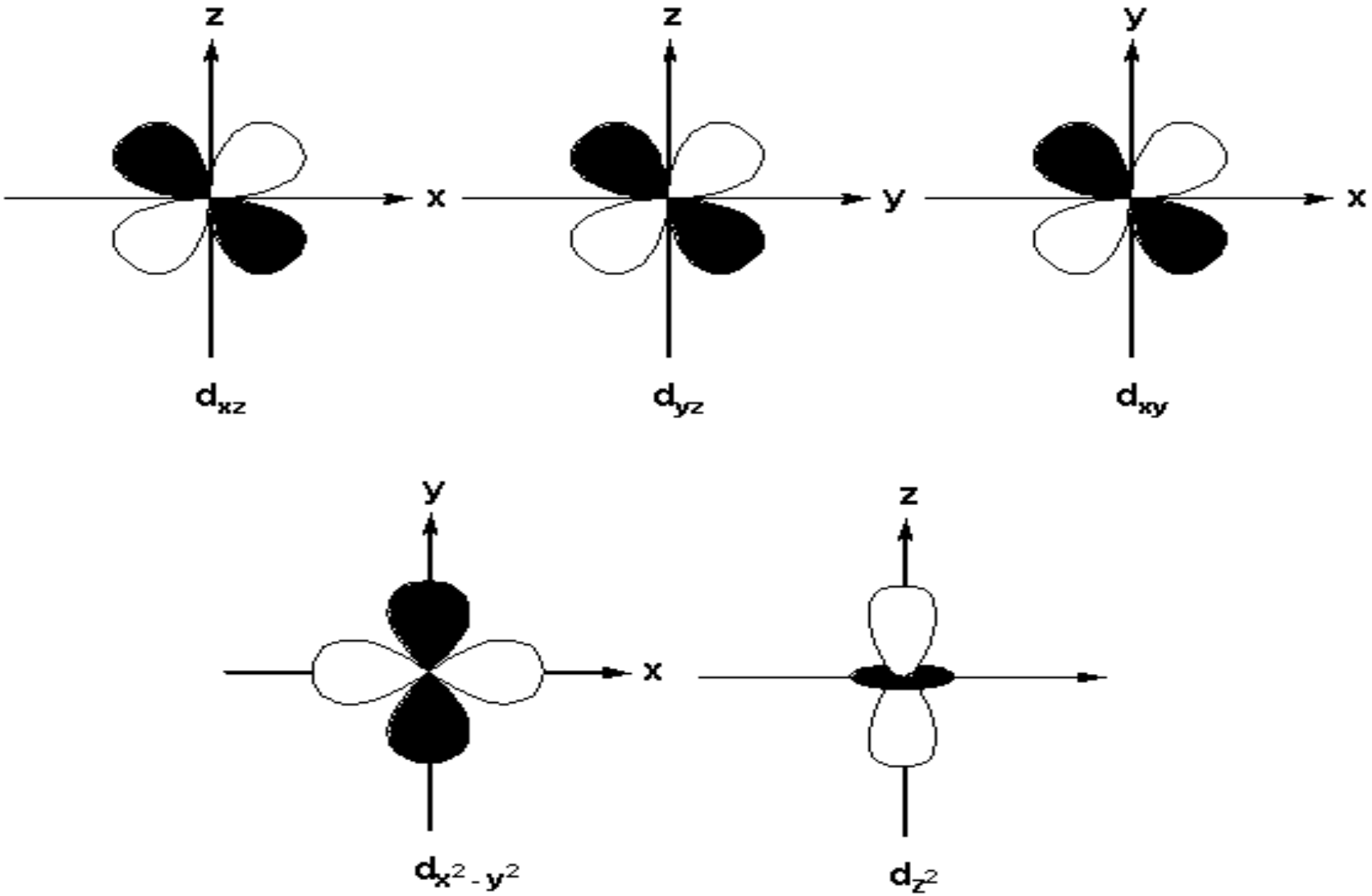
Orbitales p



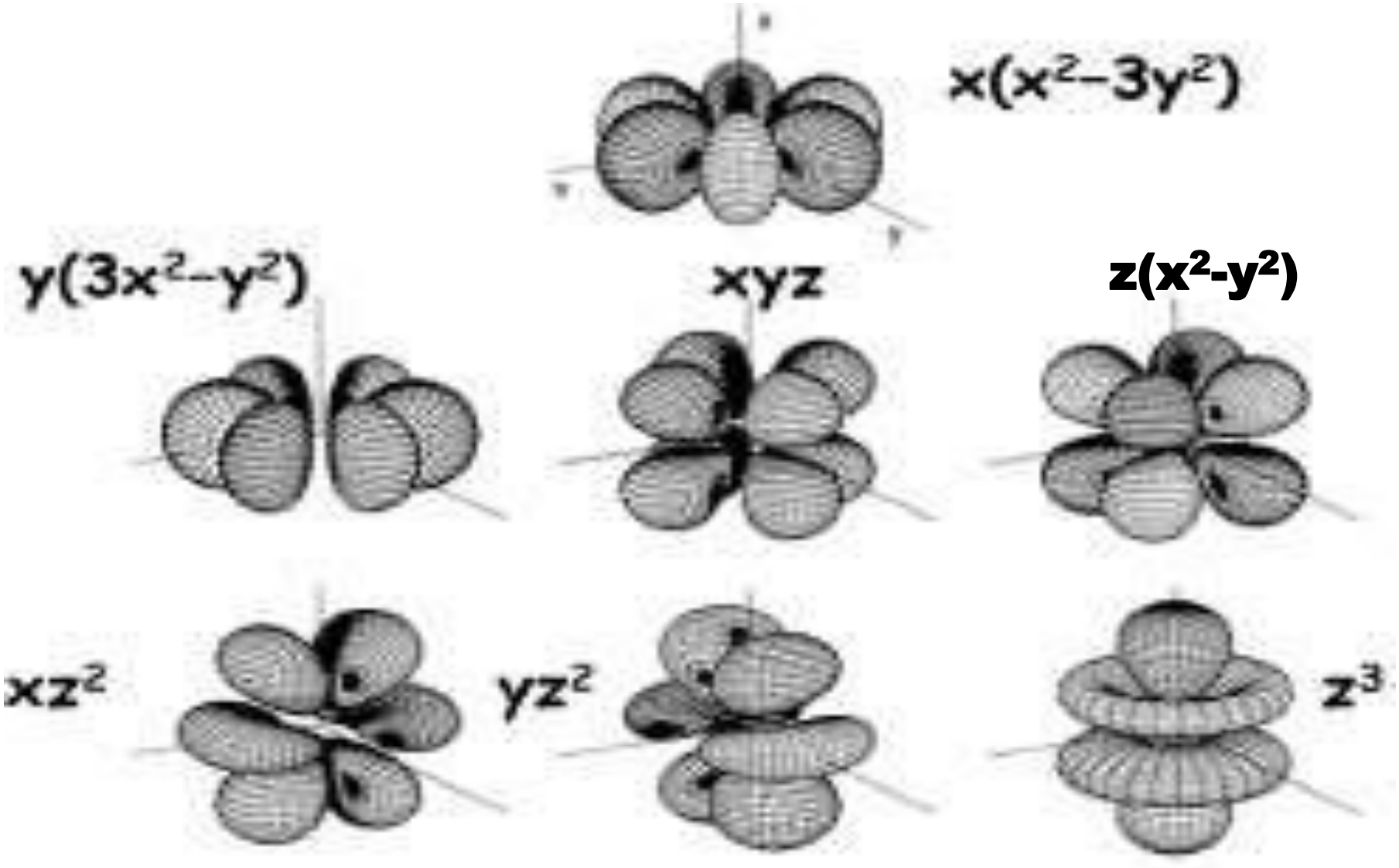




Orbitales d

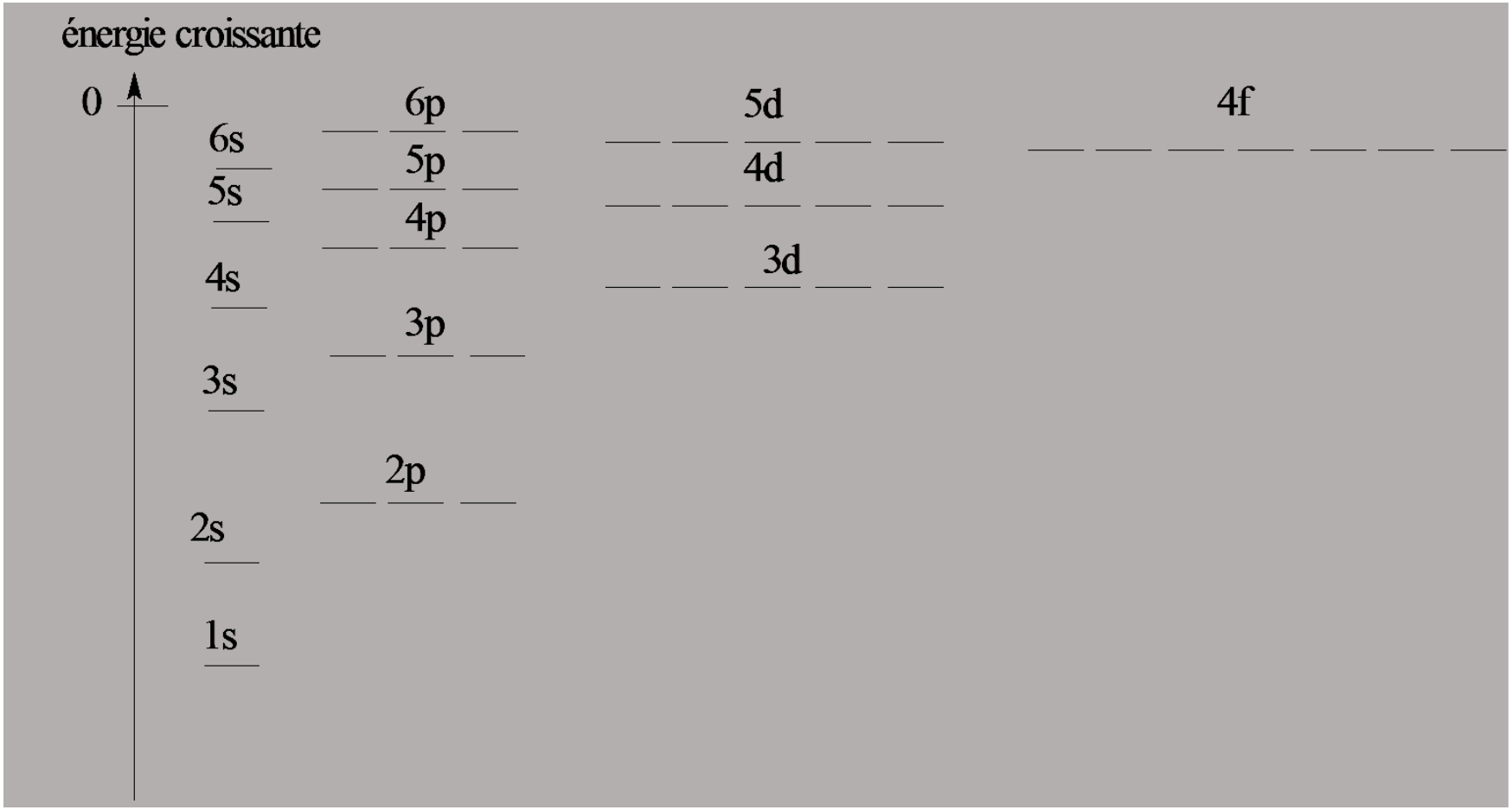


Orbitales f



A chaque fonction d'onde $\Psi_{n,l,m}$ est associée une énergie potentielle E que l'électron associé acquiert.

Voici les niveaux d'énergie associés :



Le remplissage des ces niveaux se fait en respectant les 3 règles (résumées dans la règle de Klechkowski) :

1) **Principe d'Energie Croissante, appelé aussi principe d'aufbau ;**

2) **Règle de Hund ;**

3) **Principe d'exclusion de Pauli.**

II. MODÈLE QUANTIQUE (OU ONDULATOIRE) DE LA MOLÉCULE

II.1 PRINCIPE DE LA THÉORIE DES ORBITALES MOLÉCULAIRES (OM)

Comme pour un atome isolé - dont les électrons sont décrits par des orbitales atomiques (OA) - on a :

☞ **Les électrons d'une molécule sont décrits par des fonctions d'onde moléculaires appelées Orbitales Moléculaires (OM) dont le carré représentera la probabilité de présence des électrons ;**

☞ **Les OM ainsi que les énergies qui leur sont associées, sont calculées à priori par l'Equation de Schrödinger ;**

☞ **Mais la résolution de cette équation n'est rigoureusement possible que dans le cas le plus simple, celui de l'ion moléculaire H_2^+. Pour des molécules plus complexes, on a recours à des approximations.**

☞ **La résolution de l'Equation de Schrödinger est obtenue en tenant compte des 3 considérations suivantes :**

1- l'approximation de Born - Oppenheimer qui considère que les noyaux sont immobiles ;

2- la fonction d'onde poly-électronique $\Phi_{el}(e_1, e_2, \ldots, e_n)$ pour une molécule s'écrit :

$$\Phi_{el}(e_1, e_2, \ldots, e_n) = \Psi_1(e_1).\Psi_2(e_2)\ldots \Psi_n(e_n)$$

avec Ψ_i : *orbitale monomoléculaire*

3- La solution la plus simple d'une orbitale moléculaire a été proposée par **Mulliken** : c'est une **combinaison linéaire des orbitales atomiques de valence** φ_i connue sous l'abréviation **LCAO** (*Linear combination of Atomic Orbitals)* :

$$\Psi_i = \sum_j c_{ij}\varphi_j$$

Les coefficients c_{ij} sont déterminés selon les conditions :

- ✓ l'énergie du système est minimale ;
- ✓ les O.M. Ψ_i sont normées ;
- ✓ les O.M. Ψ_i sont orthogonales.

REMARQUE

D'autres solutions –plus complexes- ont été proposées pour les OM telle que par exemple celle de Heitler-London (ou valence band theory = théorie de la liaison de valence) qui utilise la fonction d'onde suivante :

$$\Psi_1 = \varphi_1(1)\,\varphi_2(2) + \varphi_1(2)\,\varphi_2(1)$$

$$\Psi_2 = \varphi_1(1)\,\varphi_2(2) - \varphi_1(2)\,\varphi_2(1)$$

CONDITIONS POUR L'EDIFICATION DES ORBITALES MOLÉCULAIRES Ψ_i :

1- Les énergies des OA φ_j doivent être du même ordre de grandeur (généralement ΔE ‹ 12 eV) ;

2- Les OA φ_j doivent avoir même symétrie (ont en commun un axe ou un plan de symétrie);

3- Les OA φ_j doivent présenter un recouvrement maximal ;

4- Le Nombre d'OM formées est égal au nombre d'OA mises en jeu ;

5- L'énergie des orbitales moléculaires formées dépend de celles des orbitales atomiques de départ (critère très important).

•II.2 MOLÉCULES DIATOMIQUES HOMONUCLÉAIRES (A_2)

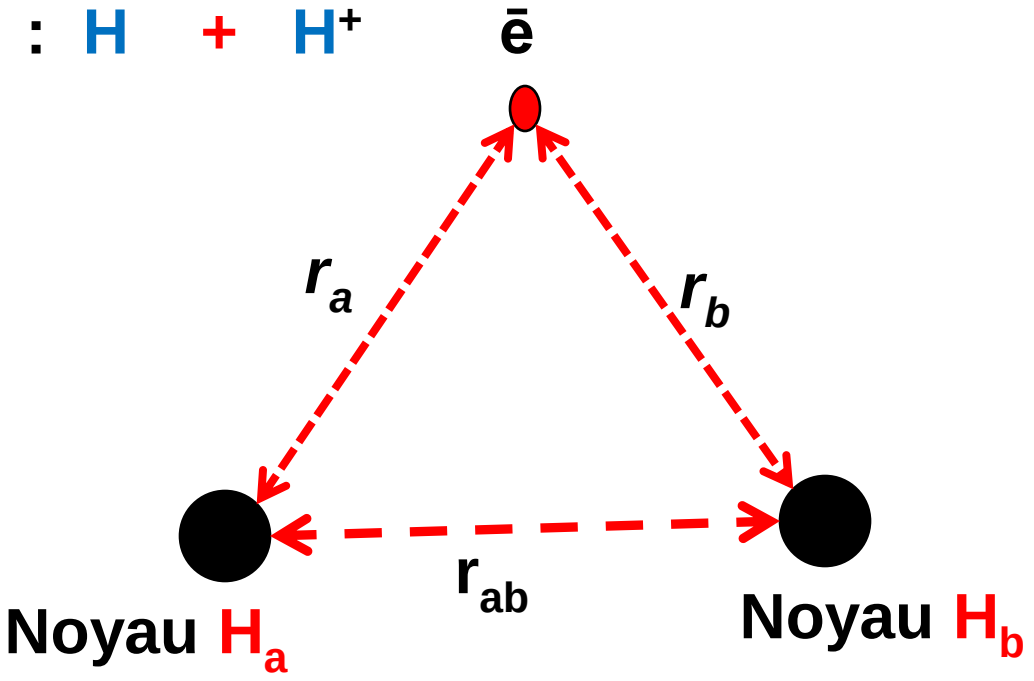
II.2.1 MOLÉCULES DE LA PREMIÈRE PÉRIODE (n=1)

➡ **La molécule la plus simple c'est H_2 :**
système (2 noyaux , 2 électrons)

➡ **La résolution exacte de l'équation de Schrödinger est impossible.**

➡ **On passe forcément par l'étude de l'ion moléculaire H_2^+.**

Ion moléculaire H_2^+ : H + H^+



-l'atome H_a a pour O.A. de valence: $\varphi_a = 1s_a$

- l'atome H_b a pour O.A. de valence: $\varphi_b = 1s_b$

L'orbitale moléculaire s'écrit donc en utilisant la méthode d'approximation *LCAO* :

$$\Psi = c_1\varphi_a + c_2\varphi_b$$

Les 2 noyaux sont identiques on aura donc :

$$c_1^2 = c_2^2 \quad \Rightarrow \quad c_1 = \pm c_2$$

2 OM sont possibles :

$$\Psi_+ = c_1(\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\Psi_- = c_1(\varphi_a - \varphi_b)$$

Les fonctions d'ondes Ψ_+ et Ψ_- sont normées :

On peut les écrire sous la forme:

$$\Psi_+ = N_+ (\varphi_a + \varphi_b)$$

$$\Psi_- = N_- (\varphi_a - \varphi_b)$$

avec N_+ et N_- sont des termes de normalisation.

Et on a : $\int_{espace} |\Psi_+|^2 d\tau = \int_{espace} |\Psi_-|^2 d\tau = 1$, d'où :

$$\int_{espace} |\Psi_+|^2 d\tau = N_+^2 \int_{espace} |\varphi_a|^2 d\tau +$$

$$N_+^2 \int_{espace} |\varphi_b|^2 d\tau + 2N_+^2 \int_{espace} |\varphi_a . \varphi_b| d\tau$$

$$= N_+^2 [\ 1 + 1 + 2\,S\ ] = 1$$

avec: $S = \int_{espace} |\varphi_a . \varphi_b| d\tau$, S appelé intégrale de recouvrement (plus ou moins grand suivant le recouvrement).

S est : $0 < S < 1$

S est considéré grand si : $S > 0{,}3$

On trouve : $N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$

De même on trouve : $N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

On aura donc : $\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (\varphi_a + \varphi_b)$

et $\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (\varphi_a - \varphi_b)$

Lorsque l'intégral de recouvrement S est tel que :

$S \ll 1$ alors :

$$\Psi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a + \varphi_b)$$

et

$$\Psi_- = \frac{1}{\sqrt{2}} (\varphi_a - \varphi_b)$$

D'autre part , vérifions l'orthogonalité de Ψ_+ et Ψ_- :

$$\int_{espace} |\Psi_+ \Psi_-| \, d\tau = \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left[\int_{espace} |\varphi_a|^2 \, d\tau - \int_{espace} |\varphi_a . \varphi_b| \, d\tau + \int_{espace} |\varphi_a . \varphi_b| \, d\tau - \int_{espace} |\varphi_b|^2 \, d\tau \right]$$

$$= \frac{1}{2\sqrt{1-S^2}} \left[1 - S + S - 1 \right] = 0$$

Les O.M. Ψ_+ et Ψ_- sont donc orthogonales.

Ψ_+ est appelée orbitale liante et Ψ_- orbitale antiliante (ou anti-liante).

Etudions ces 2 orbitales.

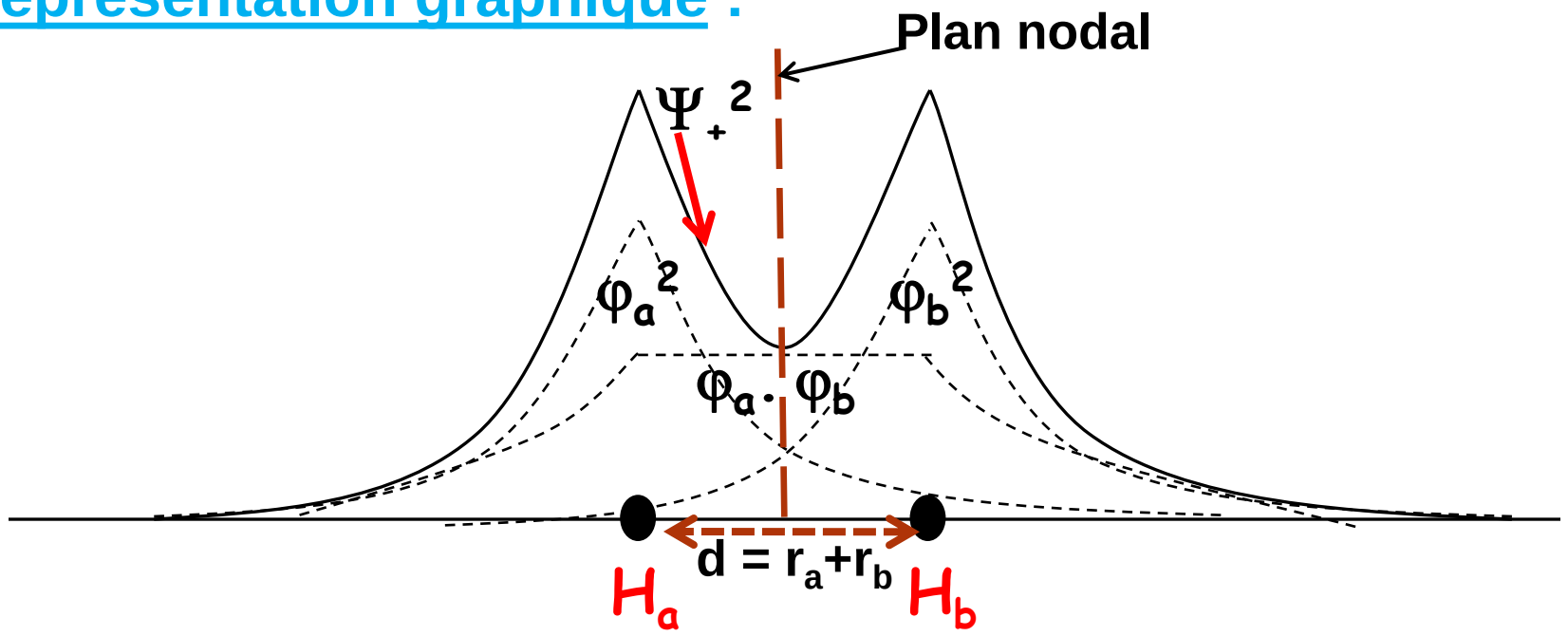
i- Orbitale liante

$$\Psi_+^2 = \frac{1}{2(1+S)} [\, \varphi_a^2 + \varphi_b^2 + 2\varphi_a . \varphi_b \,] \quad \text{Or} \quad 1s \approx K.e^{-r/a_0}$$

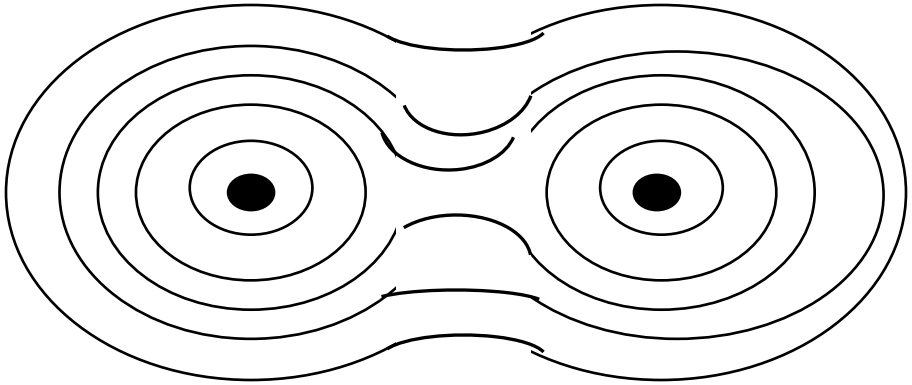
$$= \frac{K}{2(1+S)} [\, e^{-2r_a/a_0} + e^{-2r_b/a_0} + 2e^{-(r_a + r_b)/a_0} \,]$$

r_a et r_b étant respectivement les distances de l'électron aux noyaux H_a et H_b, lorsqu'il se déplace sur la droite passant par ces noyaux.

Représentation graphique :



Surfaces isoélectroniques :



L'orbitale moléculaire Ψ_+ est liante et est notée σ_{1s}.

L'énergie E_+ associée à l'O.M. Ψ_+ :

$$H\Psi_+ = E_+\Psi_+$$

avec $H = -\frac{h^2}{8\pi^2 m_e}.\nabla^2 - \frac{e^2}{4\pi\varepsilon_0}\left(\frac{1}{r_a} + \frac{1}{r_b} - \frac{1}{r_{ab}}\right)$

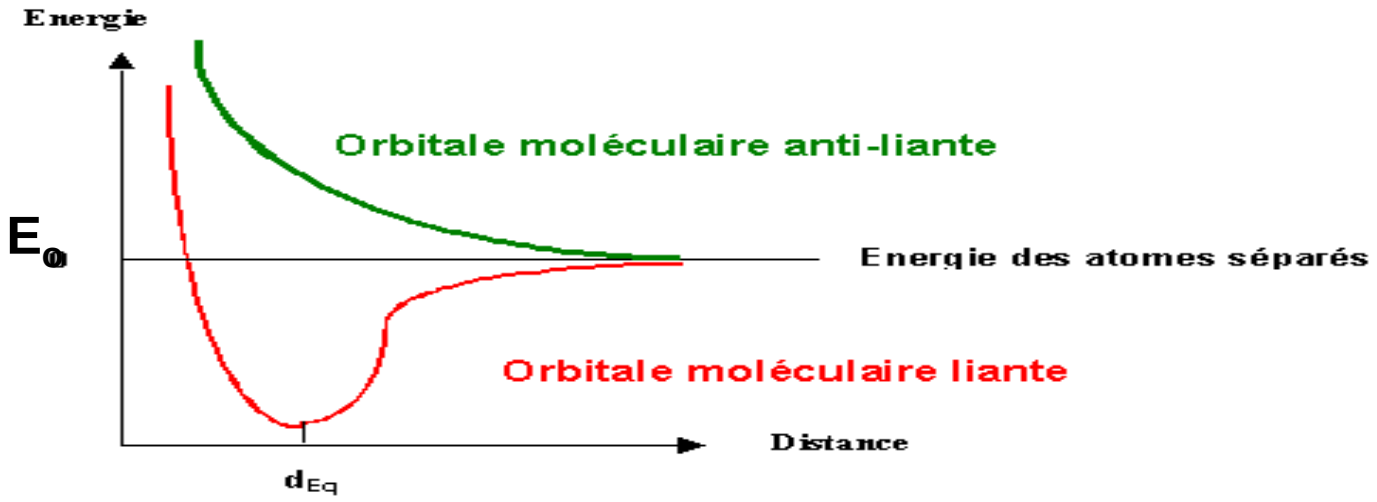
Par définition E_+ s'écrit :

$$E_+ = \frac{\int_{espace} \Psi_+^* H \Psi_+ d}{\int_{espace} \Psi_+^* . \Psi_+ d\tau} = \frac{E_0 + \beta}{1 + S} \approx E_0 + \beta$$

Avec $\beta = \int_{espace} \varphi_a^* H \varphi_b \, d\tau = \int_{espace} \varphi_b^* H \varphi_a \, d\tau$: **intégral d'échange** (< 0), **S** : intégral de recouvrement (< 0) et E_0: énergie de l'orbitale atomique 1s (φ_a ou φ_b) ($E_0 < 0$).

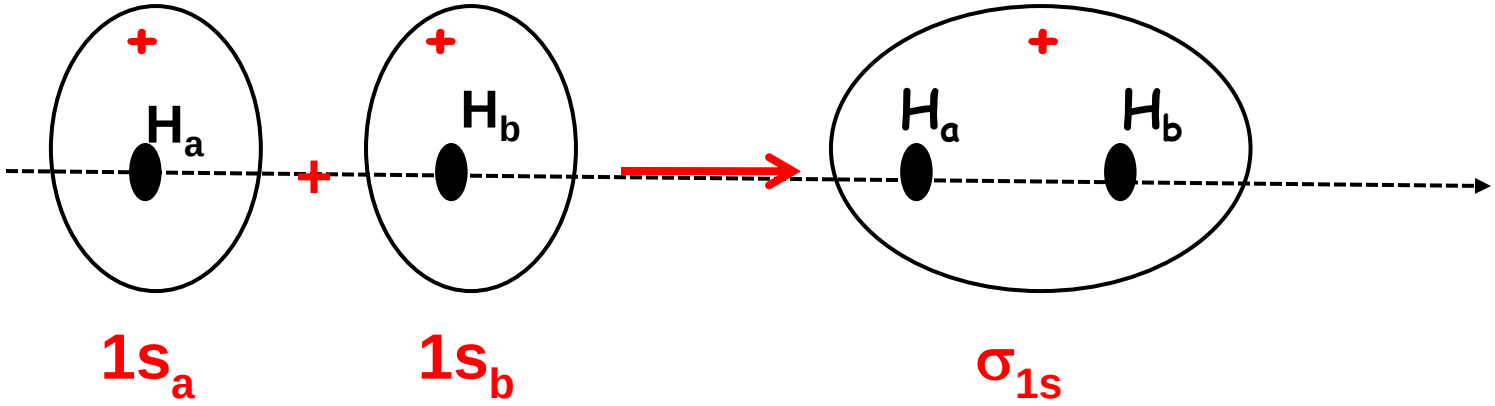
Influence de la distance entre noyaux sur l'énergie du système H_2^+

Tout le traitement précédent a été réalisé en supposant les 2 noyaux fixes à une certaine distance l'un de l'autre. On peut mener la même étude pour différentes distances. L'énergie totale du système H_2^+ varie de la façon suivante :



E_0 : énergie de l'orbitale atomique 1s (φ_a ou φ_b) ($E_0 < 0$)

Représentation de l'évolution des zones de densité électronique lors de la formation de l'OM liante Ψ_+ (σ_{1s}) de H_2^+ :



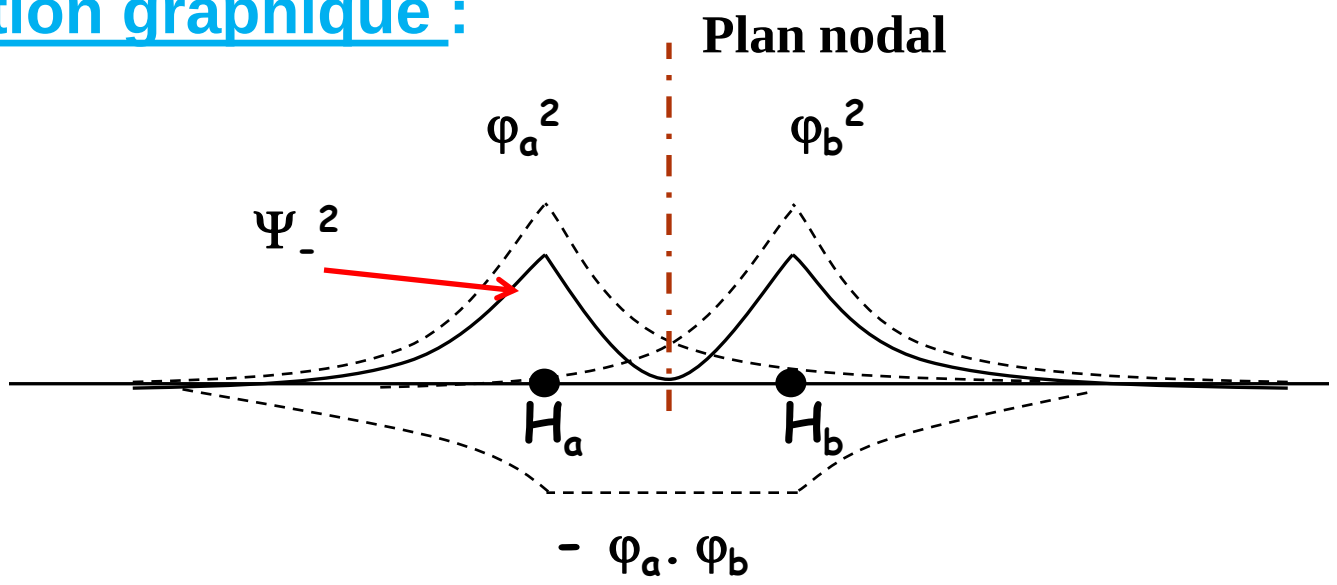
ii- ORBITALE ANTI-LIANTE (OU ANTILIANTE)

De même , la densité de probabilité de présence des électrons sur l'OM Ψ_- est :

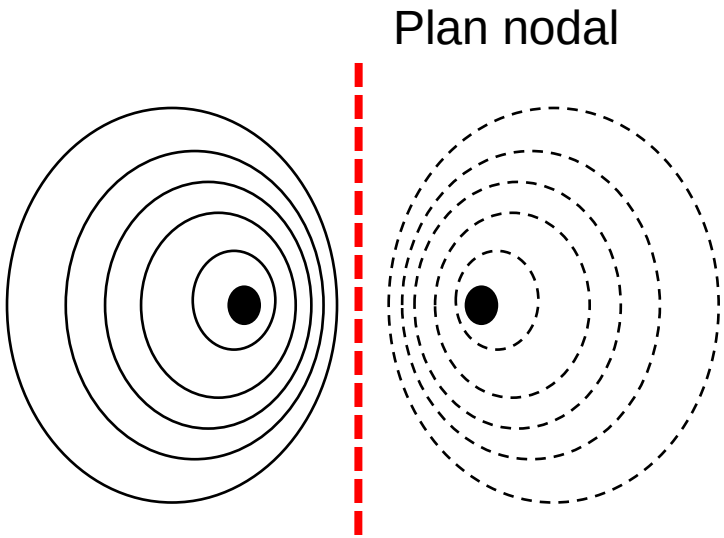
$$\Psi_-^2 = \frac{1}{2(1-S)} \left[\varphi_a^2 + \varphi_b^2 - 2\varphi_a . \varphi_b \right]$$

$$\Psi_-^2 = \frac{K}{2(1-S)} \left[e^{-2r_a/a_0} + e^{-2r_b/a_0} - 2e^{-(r_a + r_b)/a_0} \right]$$

Représentation graphique :

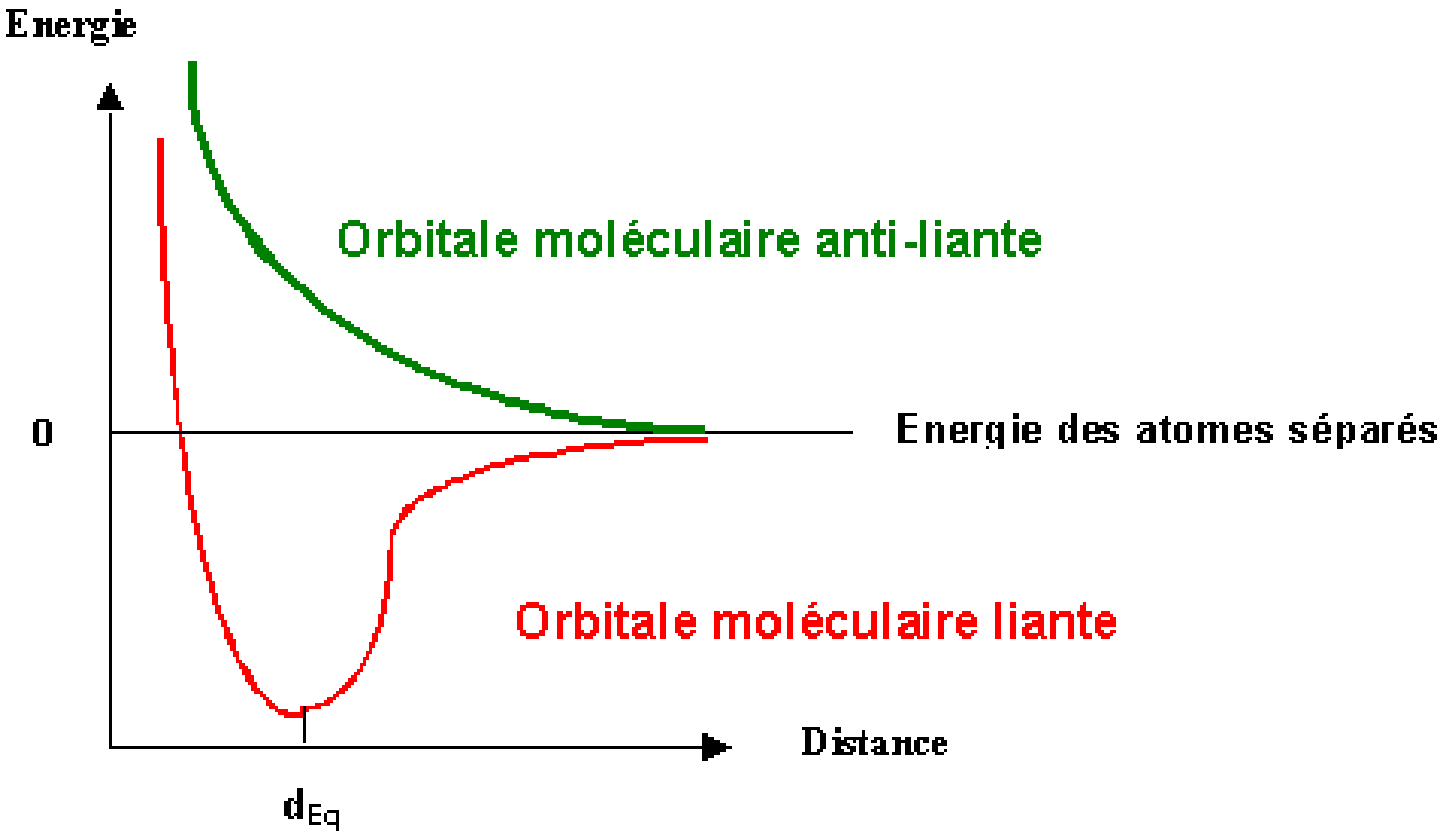


Surfaces isoélectroniques :



La densité électronique globale est nulle à mi-distance des 2 noyaux, on dit que l'OM Ψ_- est antiliante. Si l'électron occupe cette orbitale, la molécule ne se forme pas et les deux noyaux tendent à se séparer. L'O.M. Ψ_- est anti-liante et est notée σ_{1s}^*.

Influence de la distance entre noyaux :



Energie E_- associée à σ_{1s}^* :

Par définition on a :

$$E_- = \frac{\int_{espace} \Psi_-^* H \Psi_- d\tau}{\int_{espace} \Psi_-^* . \Psi_- d\tau} = \frac{E_0 - \beta}{1 - S} \approx E_0 - \beta$$

Quelle que soit la distance d : $E_- \approx E_n > E_0$.

Représentation de l'évolution des zones de densité électronique, lors de la formation de l'OM anti-liante σ_{1s}^* :

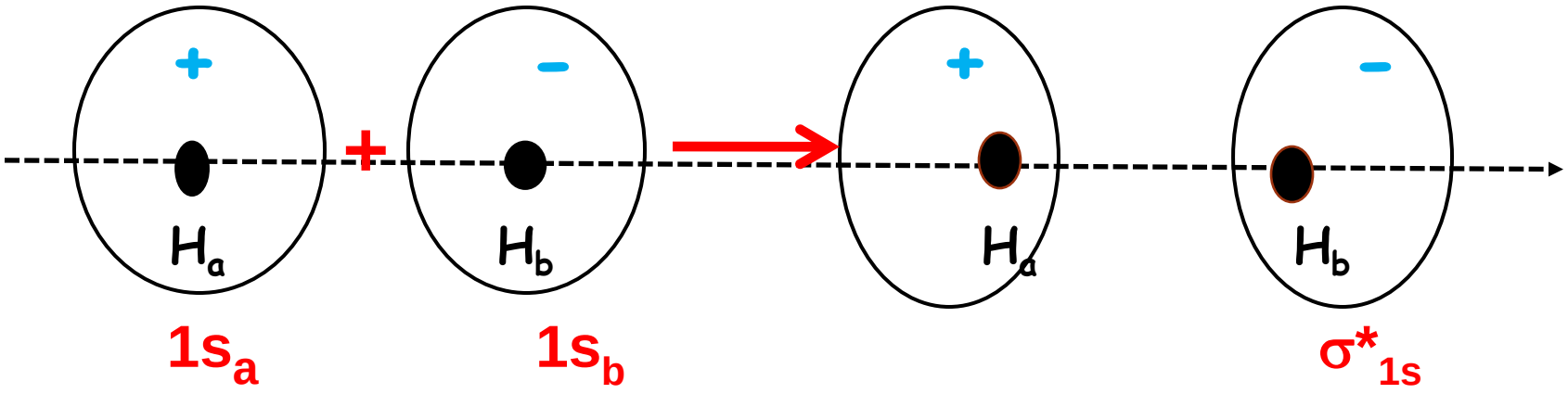
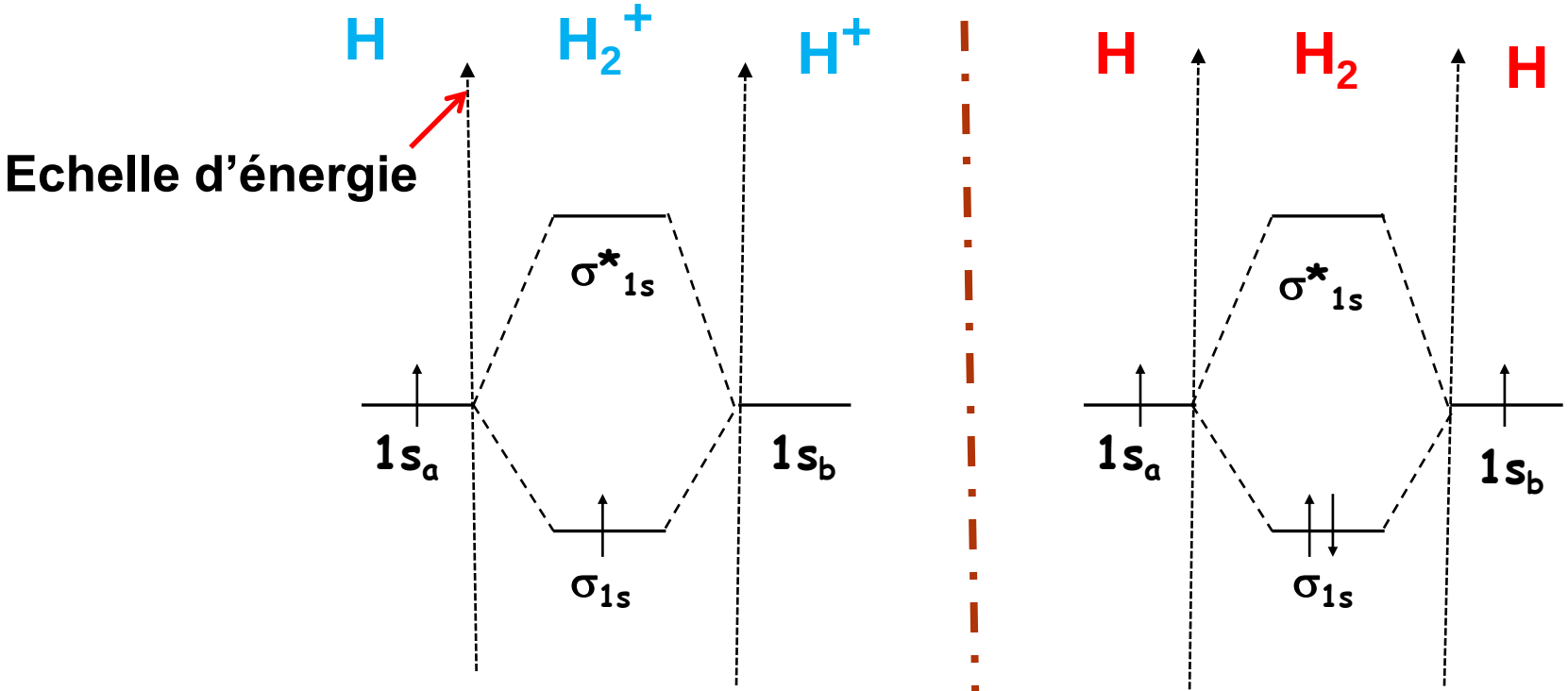


Diagramme des niveaux d'énergie de H_2^+ et extrapolation à H_2 :



$H_2^+ : (\sigma_{1s})^1$, N = 0,5

$H_2 : (\sigma_{1s})^2$, N = 1

Indice de liaison

On définit l'indice ou l'ordre de liaison noté N (ou i) comme étant la moitié de la différence entre le nombre d'électrons liants n et le nombre d'électrons anti-liant n* :

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

Exemple : cas de H_2

$N = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$, on retrouve donc la liaison simple du modèle de Lewis : H——H

Configuration électronique moléculaire

On écrira la configuration électronique moléculaire de :

- **H_2^+ : $(\sigma_{1s})^1$**
- **H_2 : $(\sigma_{1s})^2$**

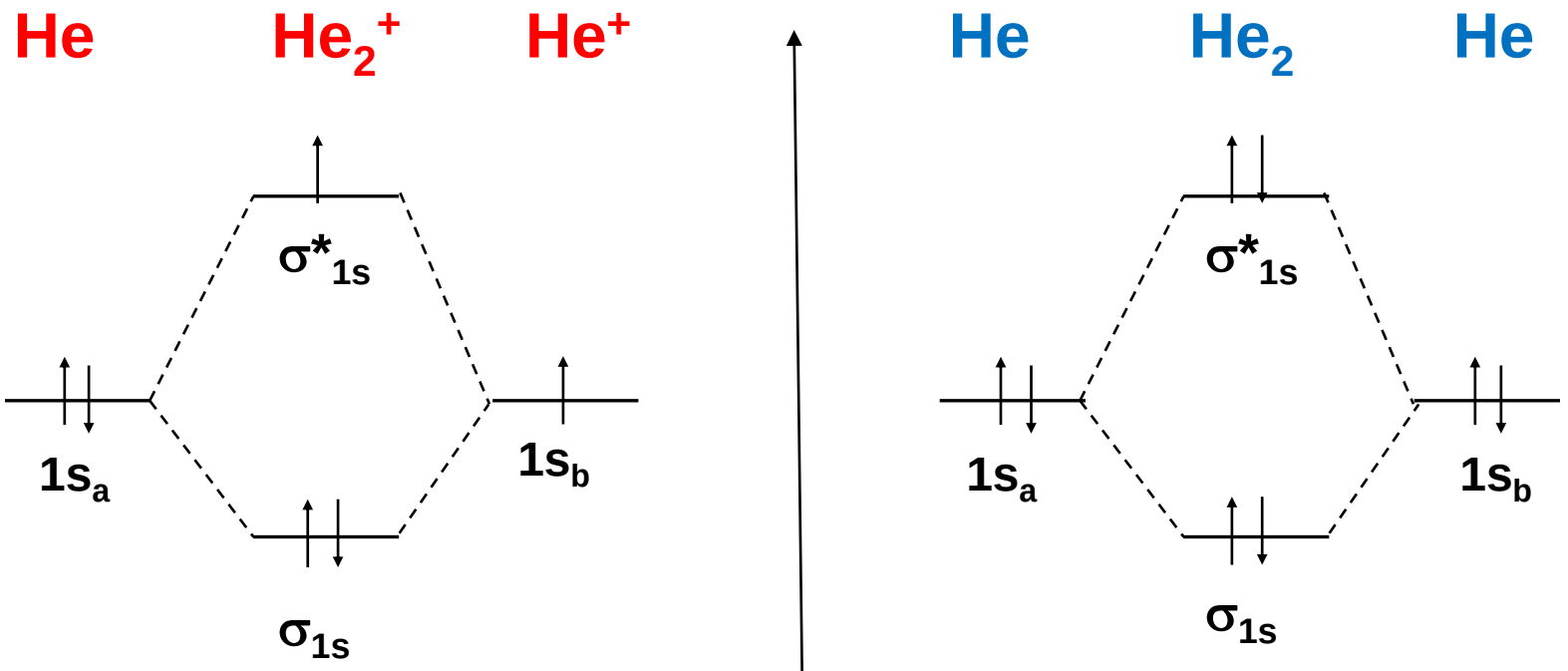
On admettra que le remplissage des OM par les électrons se fait de la même façon que pour les OA c'est - à - dire en respectant les règles :

1) Principe d'énergie croissante (principe d'aufbau) ;

2) Règle de Hund ;

3) Principe d'exclusion de Pauli.

De la même manière on construit les OM de He_2^+ et He_2 :



$He_2^+ : (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^1$, N = 0,5

$He_2 : (\sigma_{1s})^2(\sigma^*_{1s})^2$, N = 0

Remarques importantes :

i- Quand l'indice de liaison N augmente, la longueur de liaison d diminue, l'énergie de dissociation E_{diss} ($E_{diss} = - E_{liaison}$) augmente et la stabilité augmente dans le sens : $H_2 > H_2^+ > He_2^+$.

	H_2	H_2^+	He_2^+
N :	1	1/2	1/2
d(Å) :	0 ,74	1,06	1,08
E_{diss}(kJ/mol) :	432	256	251

ii- Dans la molécule He_2^+, la liaison est affaiblie par la présence d'un électron sur l'orbitale moléculaire antiliante σ_s^* , d'où sa longueur de liaison légèrement supérieure à celle de H_2^+.

iii- La molécule He_2 n'existe pas car son indice de liaison est nul.

II-2.2 Molécules de la deuxième période (n=2) : Généralisation aux molécules diatomiques homonucléaires

Nous admettrons que les résultats obtenus pour H_2 et He_2 sont généralisables aux autres molécules diatomiques homonucléaires de la 2ème période : Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2, O_2, F_2 et Ne_2 .

Pour les atomes de cette période on a 4 orbitales de valence :

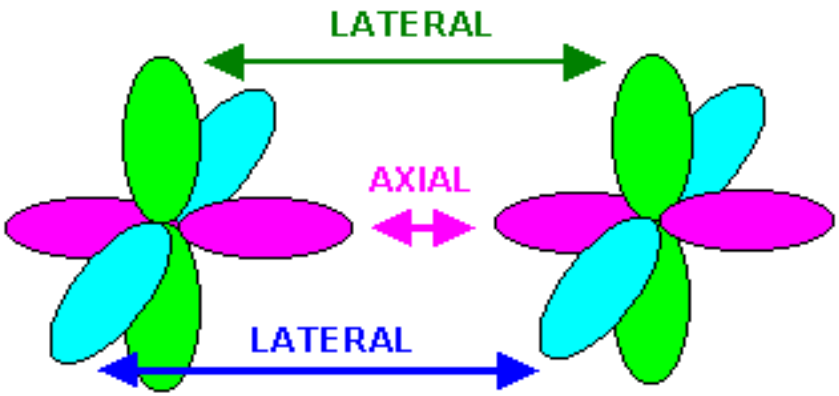
2s	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
noté ↓	noté ↓	noté ↓	noté ↓
S_i	X_i	Y_i	Z_i

i: atome considéré (Li, Be,…)

Plusieurs types de recouvrements d'orbitales atomiques sont possibles :

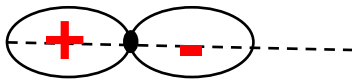




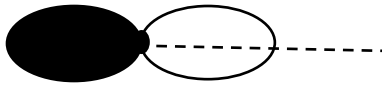




Remarque : on désignera par la suite avec le signe + ou en noir la partie croissante de l'orbitale, par exemple l'OA p:



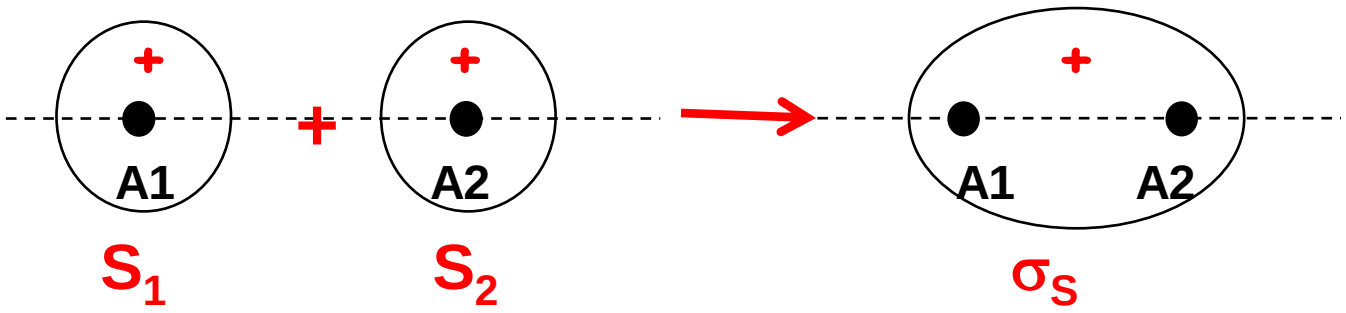
ou



i - Recouvrement axial

Il y a plusieurs types de recouvrement axiaux :

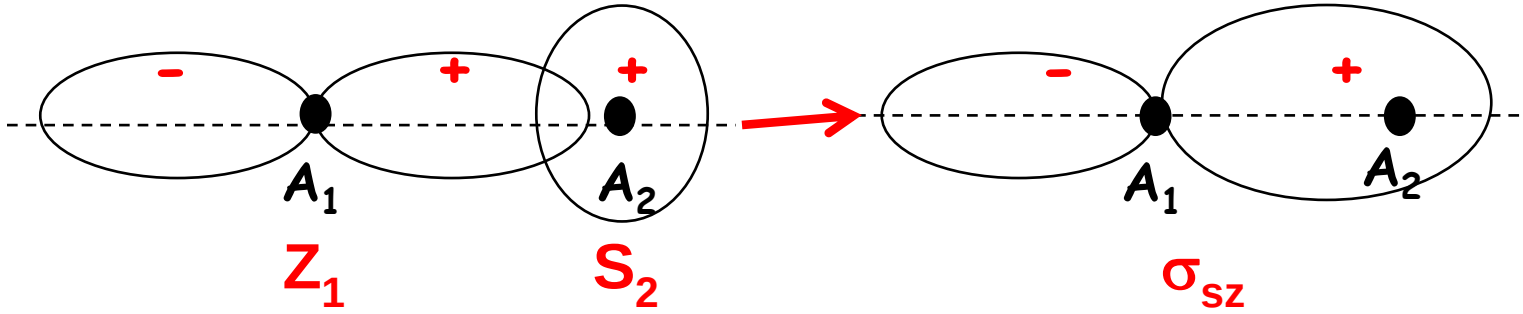
- Recouvrement : *OA* **s** - *OA* **s**



S_1 S_2 σ_S

$$\sigma_S = C_{11}.S_1 + C_{12}.S_2$$

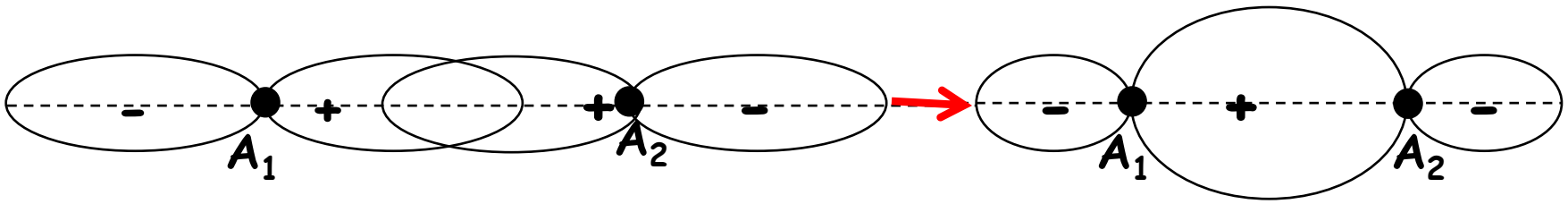
- Recouvrement : OA **s** - OA **p**



Z_1 S_2 σ_{sz}

$$\sigma_{SZ} = C_{21}.Z_1 + C_{22}.S_2$$

- **Recouvrement : OA p - OA p**



Z_1 $- Z_2$ σ_Z

$$\sigma_Z = C_{31}.Z_1 - C_{32}.Z_2$$

Remarques

- Les OM ainsi représentées sont liantes et sont de nature σ et plus la zone de recouvrement est importante plus la liaison est forte :

Recouvrement axial S-S > Recouvrement axial S-p > Recouvrement axial p-p > Recouvrement latéral p-p

- **Bien sûr qu'il y a aussi les orbitales antiliantes correspondantes :**

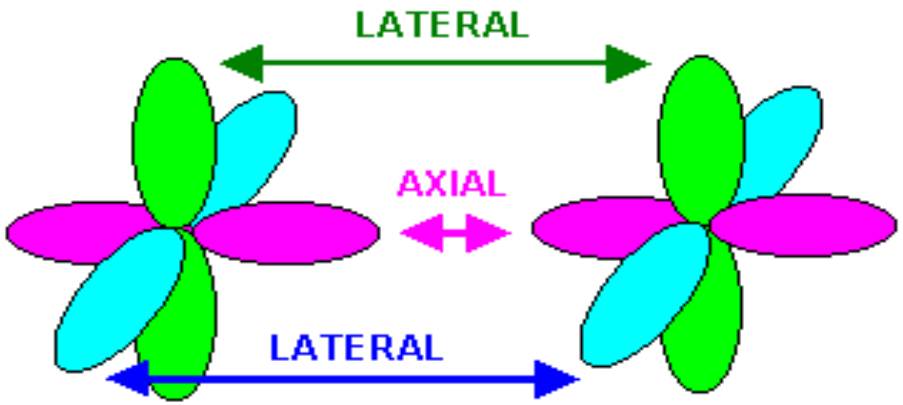
$$\sigma^*_S = C_{11}.S_1 - C_{12}.S_2$$

$$\sigma^*_{SZ} = C_{21}.Z_1 - C_{22}.S_2$$

$$\sigma^*_Z = C_{31}.Z_1 + C_{32}.Z_2$$

ii- Recouvrement latéral (ou équatorial)

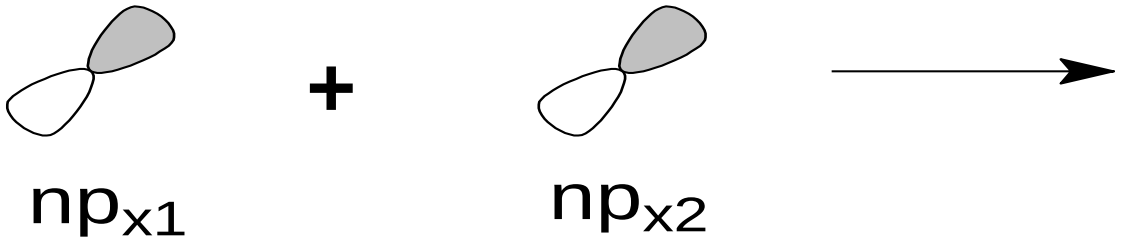
Il concerne les O.A. type p (p_x et p_y) et donne des liaisons π. Les interactions entre orbitales p sont soit axiales, soit équatoriales. Nous aurons donc les deux types d'orbitales moléculaires σ et π. Etant donné la forme géométrique des orbitales p leur rapprochement conduira à la formation d'une liaison σ et de deux liaisons π.





Les recouvrements obtenus seront :

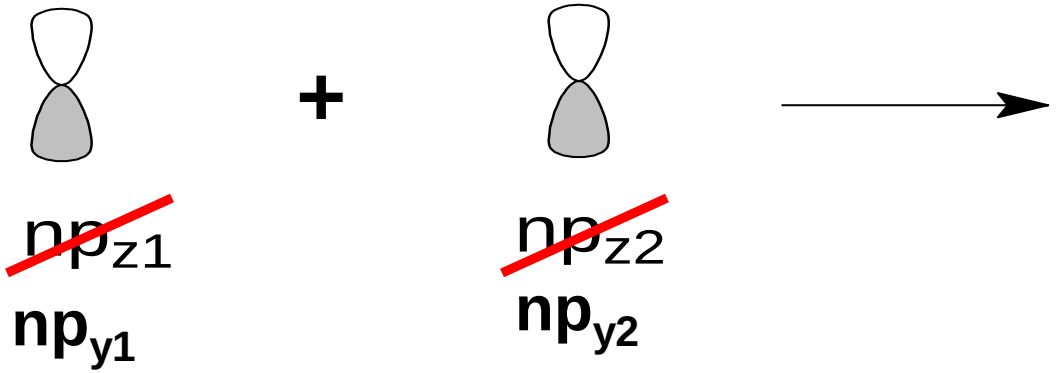
- Pour les p_x :



π_{2x}^*

π_{1x}

- Pour les p_y :



~~π_{2z}^*~~ $\pi^*_{np_y}$

~~π_{1z}~~ π_{np_y}

Expression mathématique des :

- **OM liantes π** :

$$\pi_x = C'_{11}.X_1 + C'_{12}.X_2$$

$$\pi_y = C'_{21}.Y_1 + C'_{22}.Y_2$$

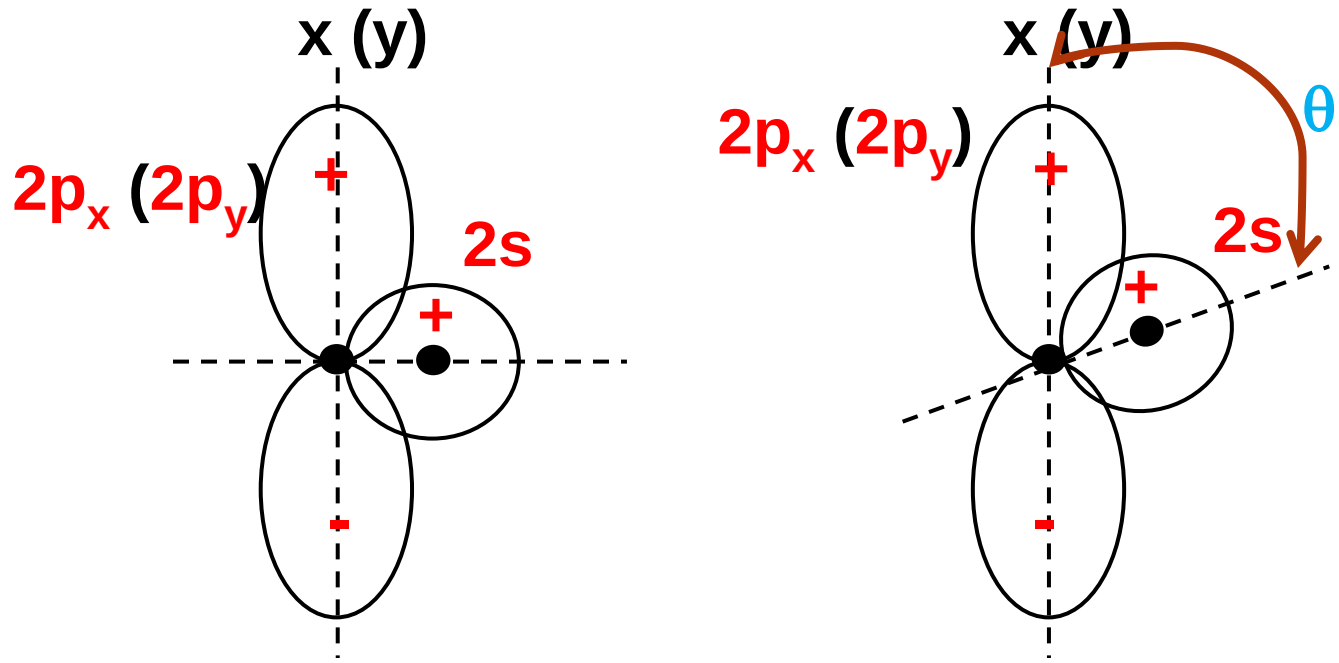
- **OM antiliantes π^*** :

$$\pi^*_x = C'_{11}.X_1 - C'_{12}.X_2$$

$$\pi^*_y = C'_{21}.Y_1 - C'_{22}.Y_2$$

Remarque :

On peut aussi avoir un recouvrement $2s - 2p_x$ (ou $2p_y$) tel que :



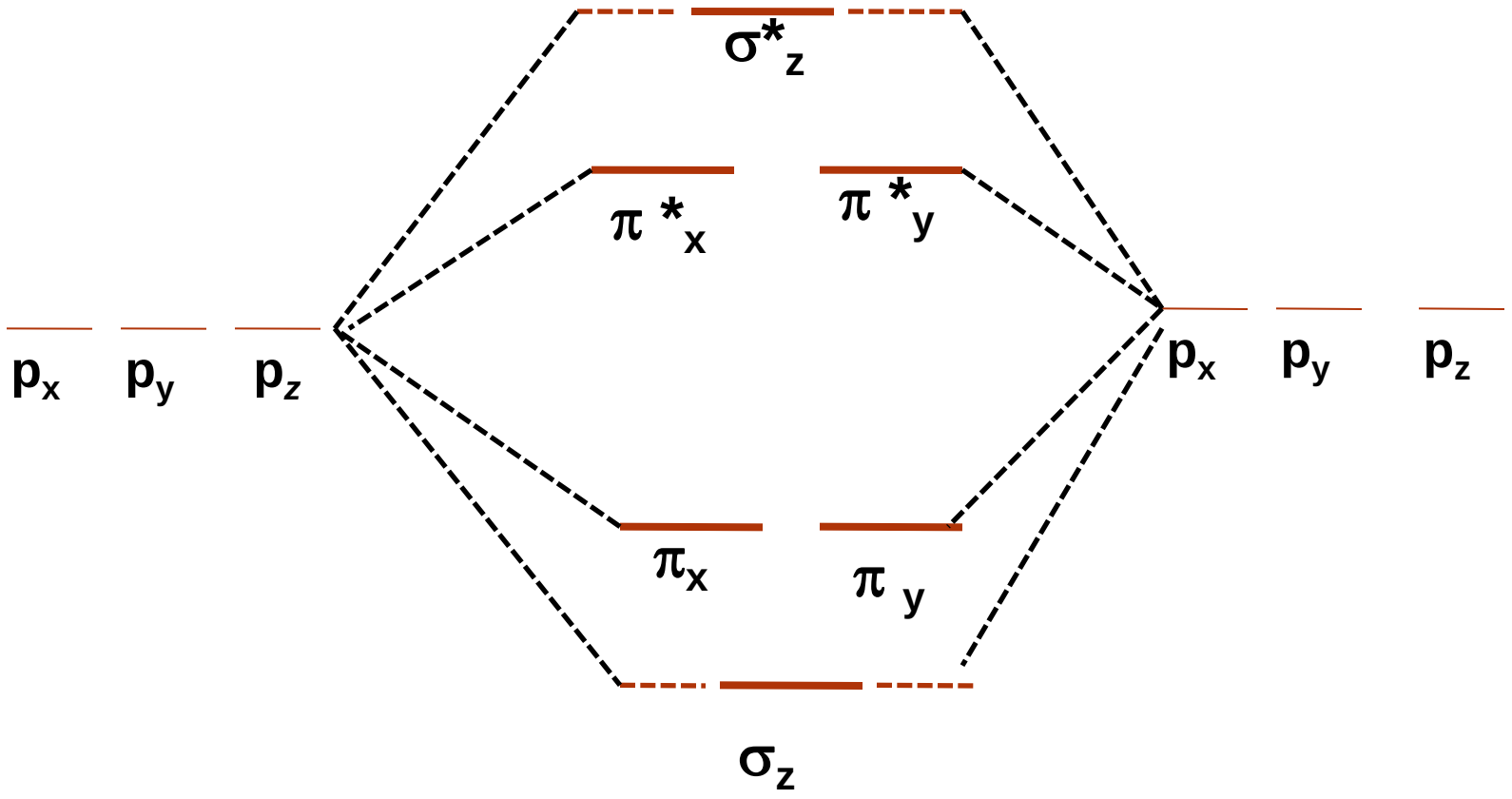
Le recouvrement entre les orbitales 2s et 2px (2py) dépend de l'angle θ entre l'axe de la liaison et l'axe Ox (Oy) et de la distance entre les 2 noyaux. Ainsi :

- **Le recouvrement est maximal lorsque $\theta = 0°$, soit la valeur S_0.**
- **Il est nul lorsque $\theta = 90°$.**
- **Pour un angle θ quelconque, $S_\theta = S_0 \cos\theta$**

Revenons maintenant aux molécules de la 2ème période. Comme les niveaux d'énergie des différents OA ne sont pas les mêmes, les OM liantes ne seront pas au même niveau, pas plus que les OM antiliantes.

La liaison σ étant plus "solide" en raison d'un meilleur recouvrement que la liaison π son énergie sera plus basse. Les deux liaisons π étant identiques, elles posséderont la même énergie. Enfin à chaque orbitale moléculaire liante correspond une orbitale moléculaire anti-liante.

On obtient le classement suivant :

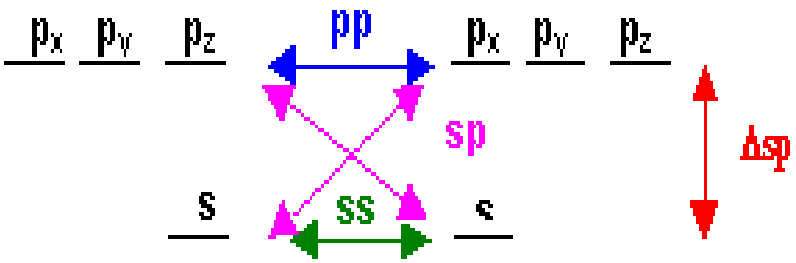


Remarque :

Les atomes Li et Be possèdent les structures $1s^2\ 2s^1$ et $1s^2\ 2s^2$ respectivement. Pour simplifier (on néglige l'interaction sp) on pourrait dire que seules les OA 2s participeront aux liaisons. On obtient donc un cas similaire à He_2. La molécule Be_2 ne pourra donc pas exister.

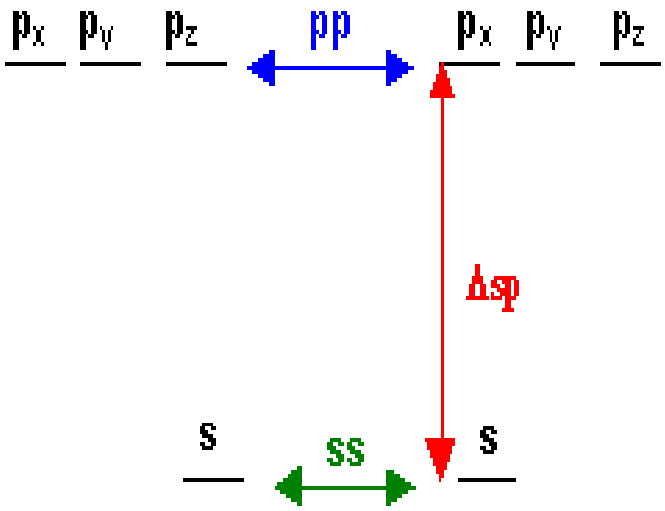
Interactions entre les orbitales atomiques s et p :

Les orbitales s et p ont des énergies différentes, une règle générale veut que seules des orbitales atomiques d'énergies proches puissent interagir entre elles pour former des orbitales moléculaires. Il existera donc des interactions ss, des interactions pp et éventuellement des interactions sp (en fait sp_z). Ces interactions mixtes sp n'interviendrons que si l'écart Δ_{sp} entre les niveaux s et p est suffisamment petit, en pratique nous admettrons que de telles interactions sp existent pour Li_2, Be_2, B_2, C_2 et N_2 alors qu'elles n'existent pas pour O_2, F_2 et Ne_2.



Avec interactions sp

Li_2, Be_2, B_2, C_2, N_2



Sans interactions sp

O_2, F_2, Ne_2

- La molécule de dioxygène O_2

$_8O$: [He] $2s^2 2p_x^2 2p_y^1 2p_z^1$ et pas d'interaction s-p.

- Les 2 O. A. 2s $\Rightarrow$ 2 O. M. σ_s et σ_s^*.
- Les 2 O. A. $2p_z \Rightarrow$ 2 O. M. σ_z et σ_z^*.
- Les 4 O.A. $2p_x$ et $2p_y \Rightarrow$ 4 O.M. π_x , π_x^* et π_y , π_y^*

On aura au total huit O. M. :

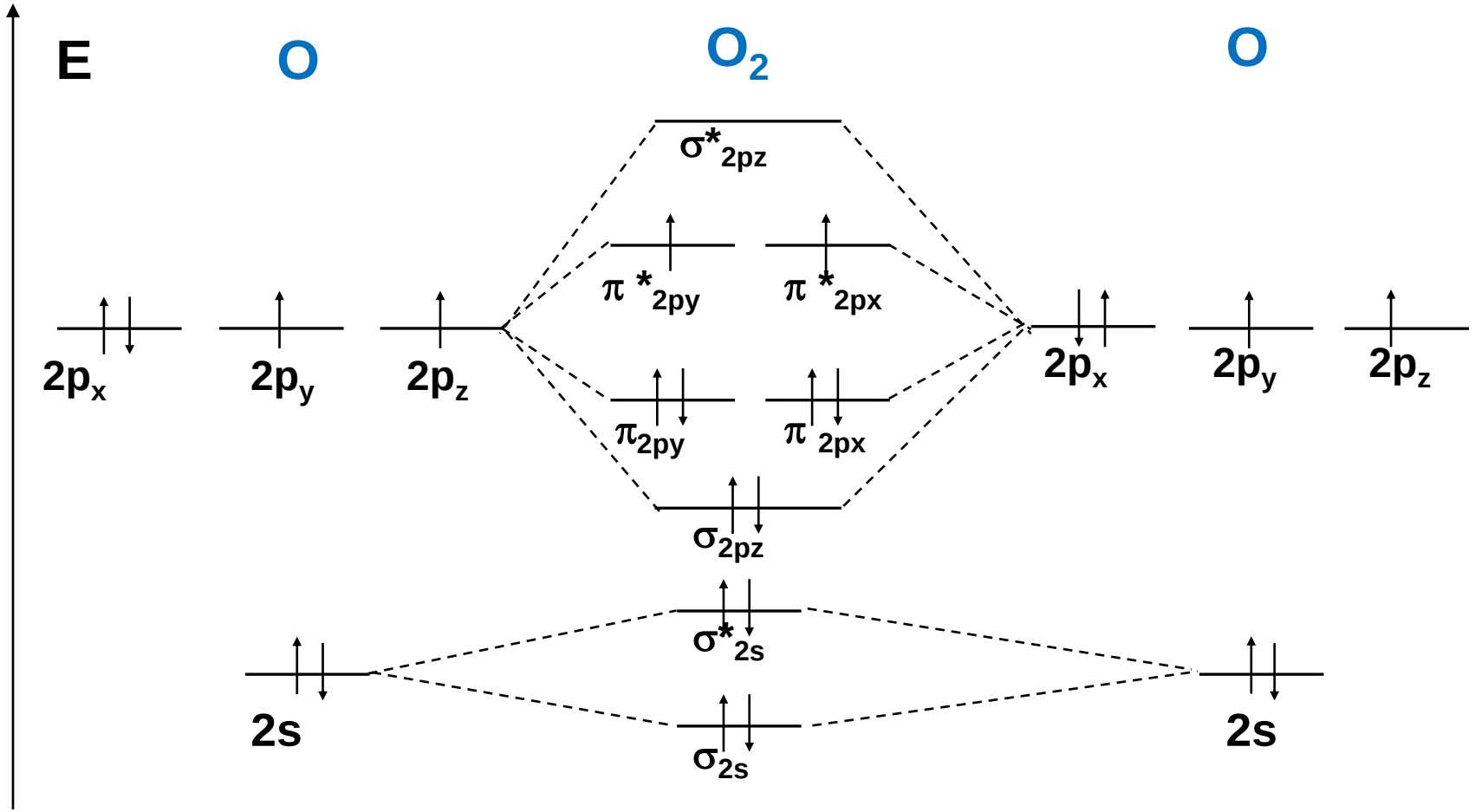
$$\sigma_s = \frac{\sqrt{2}}{2}(2s_1 + 2s_2) \quad , \quad \sigma_s^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(2s_1 - 2s_2)$$

$$\sigma_z = \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_{z1} - 2p_{z2}), \quad \sigma_z^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_{z1} + 2p_{z2})$$

$$\pi_x = \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_{x1} + 2p_{x2}), \quad \pi_x^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_{x1} - 2p_{x2})$$

$$\pi_y = \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_{y1} + 2p_{y2}), \quad \pi_y^* = \frac{\sqrt{2}}{2}(2p_{y1} - 2p_{y2})$$

Diagramme d'énergie de O_2 (diagramme sans corrélation)



C.E. de O_2 : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\pi_x^*,\pi_y^*)^2$

N = $\frac{1}{2}$ (8 – 4) = 2 (1σ et 1π)

- La molécule de diazote N_2

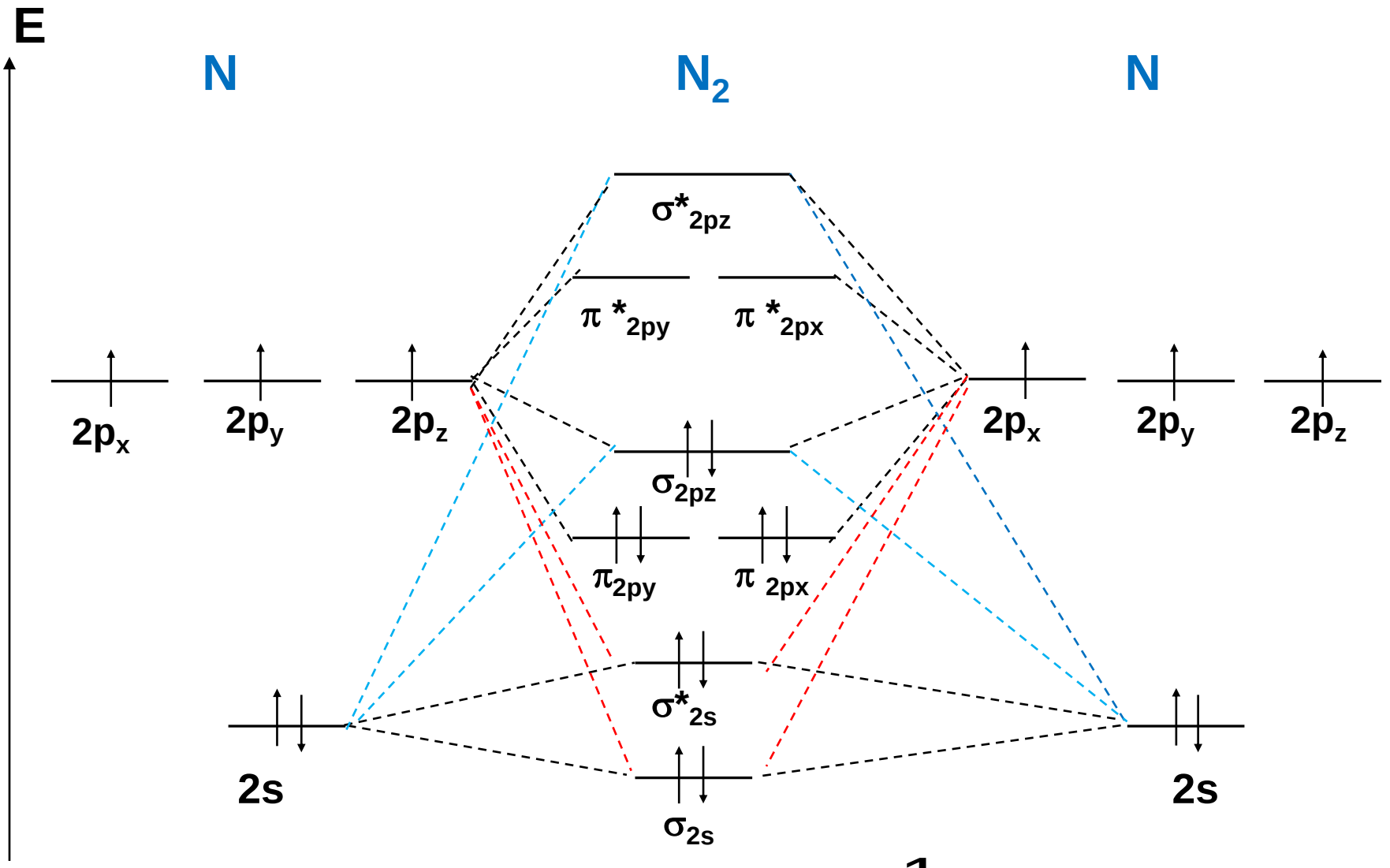
$_7N$: [He] $2s^2 2p_x^1 2p_y^1 2p_z^1$ avec interaction s-p.

- Les 4 O.A. 2s et $2p_z \Rightarrow$ 4 O. M. σ_s, σ_s^*, σ_z et σ_z^*.
- Les 4 O.A. $2p_x$ et $2p_y \Rightarrow$ 4 O.M. π_x , π_x^* et π_y , π_y^*

Les niveaux d'énergie des O.M. σ_z et (π_x,π_y) sont inversés.

On dit aussi qu'on a un diagramme d'énergie corrélé.

Diagramme d'énergiedes OM de N_2 (diagramme corrélé) :



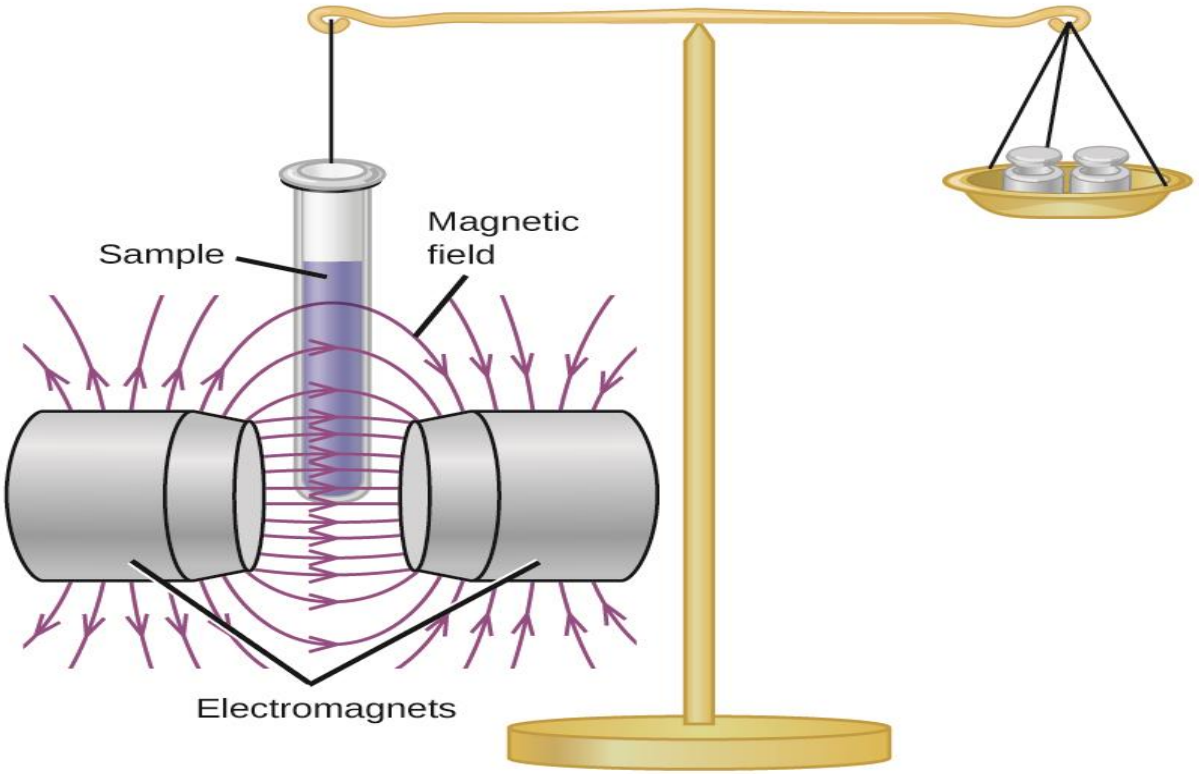
C.E. de N_2 : $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^2$ N = $\frac{1}{2}$ (8 – 2) = 3 (1σ et 2π)

Récapitulatif pour les autres atomes de la 2ème période :

A_2	Ne	Configuration	Magnétisme	O.L	type	E_1 ($kJ.mol^{-1}$)	d (pm)
Li_2	2	$(\sigma_s)^2$	D	1	1σ	-104	267
Be_2	4	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2$	---	0	---	---	---
B_2	6	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x,\pi_y)^2$	P	1	1π	-288	159
C_2	8	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4$	D	2	2π	-599	124
N_2	10	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_z)^2$	D	3	$1\sigma+2\pi$	-941	110
O_2	12	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\pi_x^*,\pi_y^*)^2$	P	2	$1\sigma+1\pi$	-493	121
F_2	14	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\pi_x^*,\pi_y^*)^4$	D	1	1σ	-156	142
Ne_2	16	$(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_z)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\pi_x^*,\pi_y^*)^2(\sigma_z^*)^2$	---	0	---	---	---

Remarque :

Les molécules ou ions qui possèdent des électrons célibataires sont appelés paramagnétiques et celles qui n'en possèdent pas sont dits diamagnétiques.



Attraction to the magnetic field → Paramagnetism

Repulsion from the magnetic field → Diamagnetism

II-2.3 Molécules de la troisième période (n=3)

Pour les molécules A_2 de la 3ème période (n=3) on admettra la même étude que pour celles de la 2ème période (n=2) :

- **Na, Mg, Al, Si, P : interaction s-p**

- **S, Cl, Ar : pas d'interactions s-p**

•II.3. MOLÉCULES DIATOMIQUES HÉTÉRONUCLÉAIRES AB

Dans ce cas on a :

- les molécules AB sont dissymétriques, les O.A. des atomes A et B sont différentes et $\chi(B) \neq \chi(A)$.

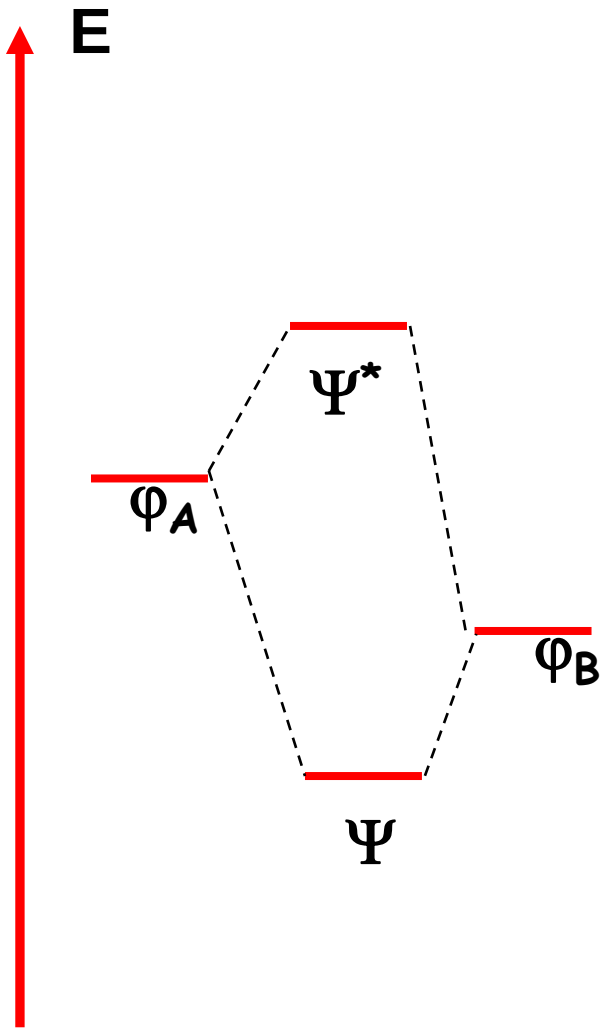
- les orbitales atomiques d'un des atomes peut présenter des interactions s-p.

On supposera que les résultats obtenus pour les molécules homonucléaires A_2 peuvent au moins qualitativement être généralisés aux molécules hétéronucléaires AB.

On admettra aussi les résultats suivants :

- **L'atome le plus électronégatif par exemple B ($\chi(B) > \chi(A)$), pèse d'avantage dans une O.M. liante et inversement pour l'atome le moins électronégatif dans une OM antiliante.**

- **Une règle générale veut que les atomes les plus électronégatifs qui retiennent fortement leurs électrons possèdent des orbitales atomiques d'énergie plus basse (plus stables) pour un niveau donné que les atomes moins électronégatifs.**



2 O.A. φ_A et φ_B ($\chi(B) > \chi(A)$)

$\Rightarrow$ 2 O. M. Ψ (liante) et Ψ^* (anti-liante) :

$$\Psi = C_1 . \varphi_A + C_2 . \varphi_B$$

$$\Psi^* = C_1^* . \varphi_A - C_2^* . \varphi_B$$

Avec :

$(C_2)^2 > (C_1)^2$ et $(C_2^*)^2 < (C_1^*)^2$

i) La molécule LiH

$_1H$: $1s^1$ et $\chi(H) = 2,20$.

$_3Li$: [He] $2s^1 2p^0$ avec **interaction s-p** et $\chi(Li) = 0,98$

3 O.A. (S_H , S_{Li} et Z_{Li}) $\Rightarrow$ **3 O.M.** (σ , σ_s^* et σ_z^*)

$$\sigma = C_{11}.S_H + C_{12}.S_{Li} - C_{13}.Z_{Li}$$

$$\sigma_s^* = C_{21}.S_H - C_{22}.S_{Li} + C_{23}.Z_{Li}$$

$$\sigma_z^* = C_{31}.S_H - C_{32}.S_{Li} + C_{33}.Z_{Li}$$

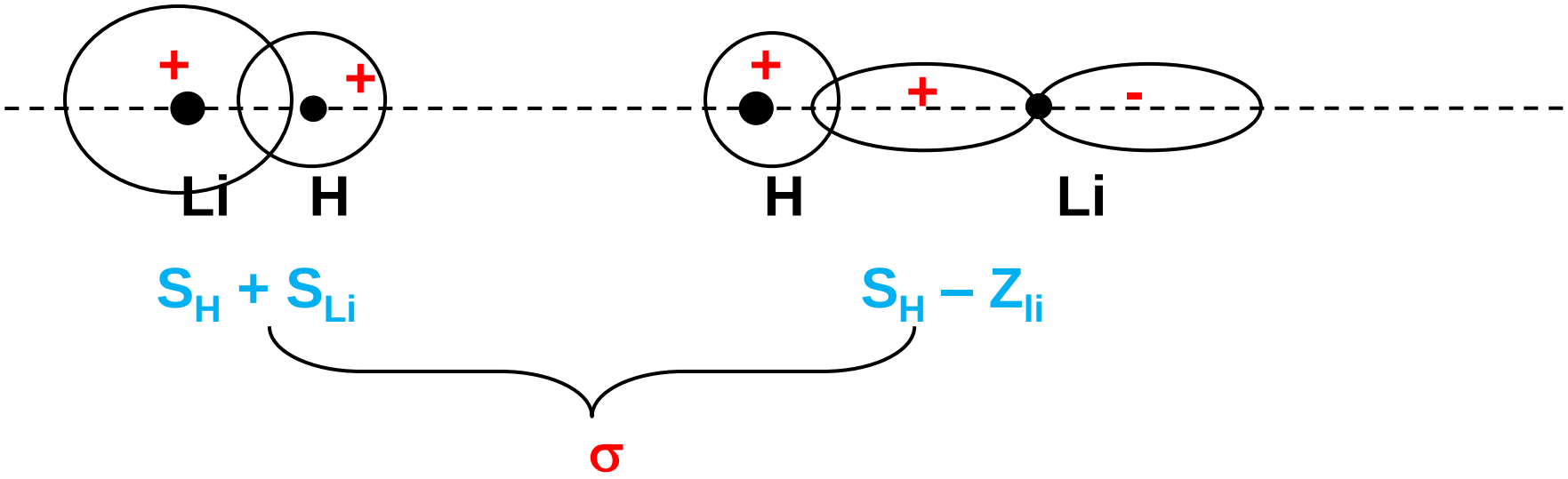
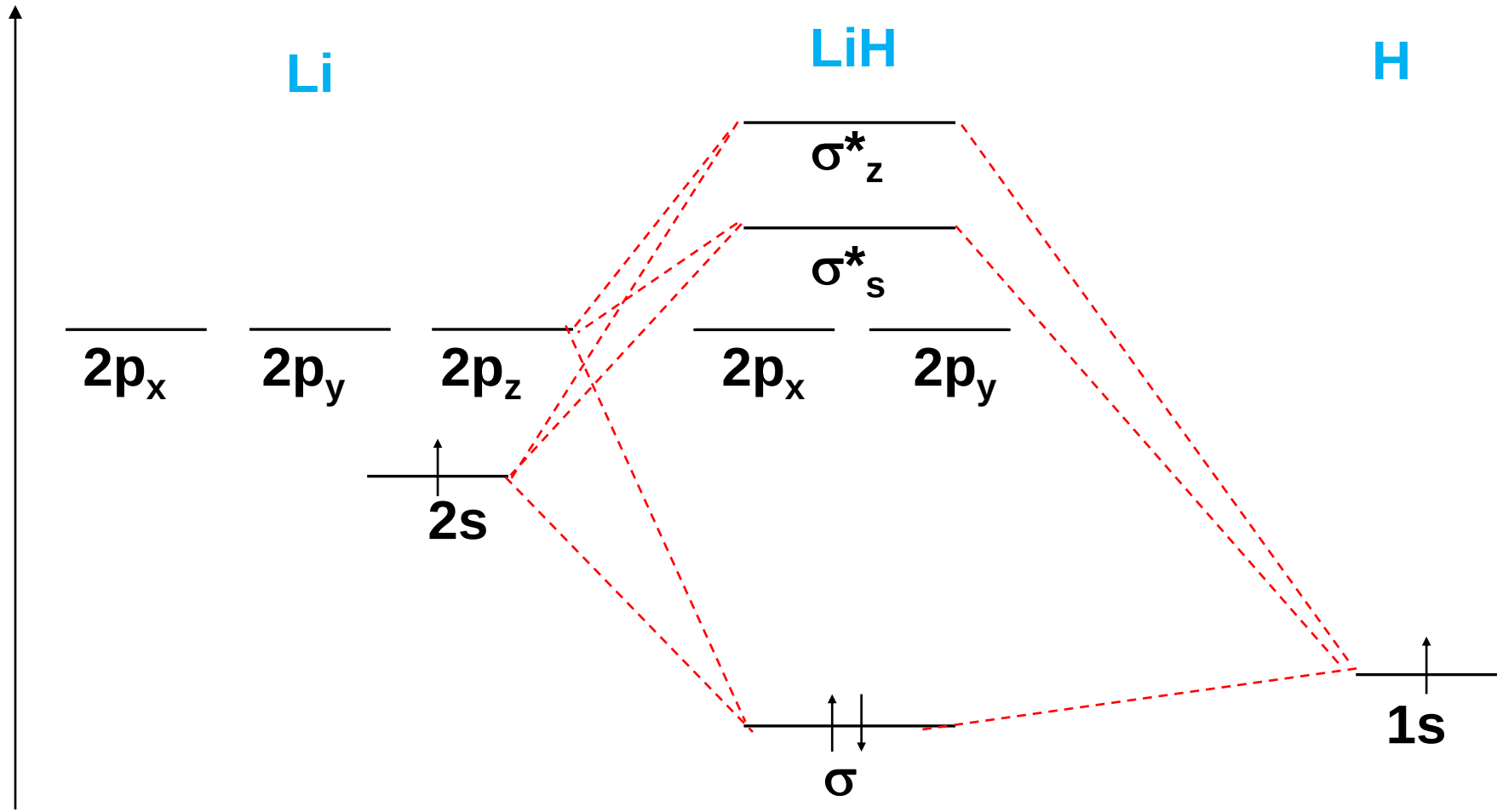


Diagramme d'énergie des OM de LiH :

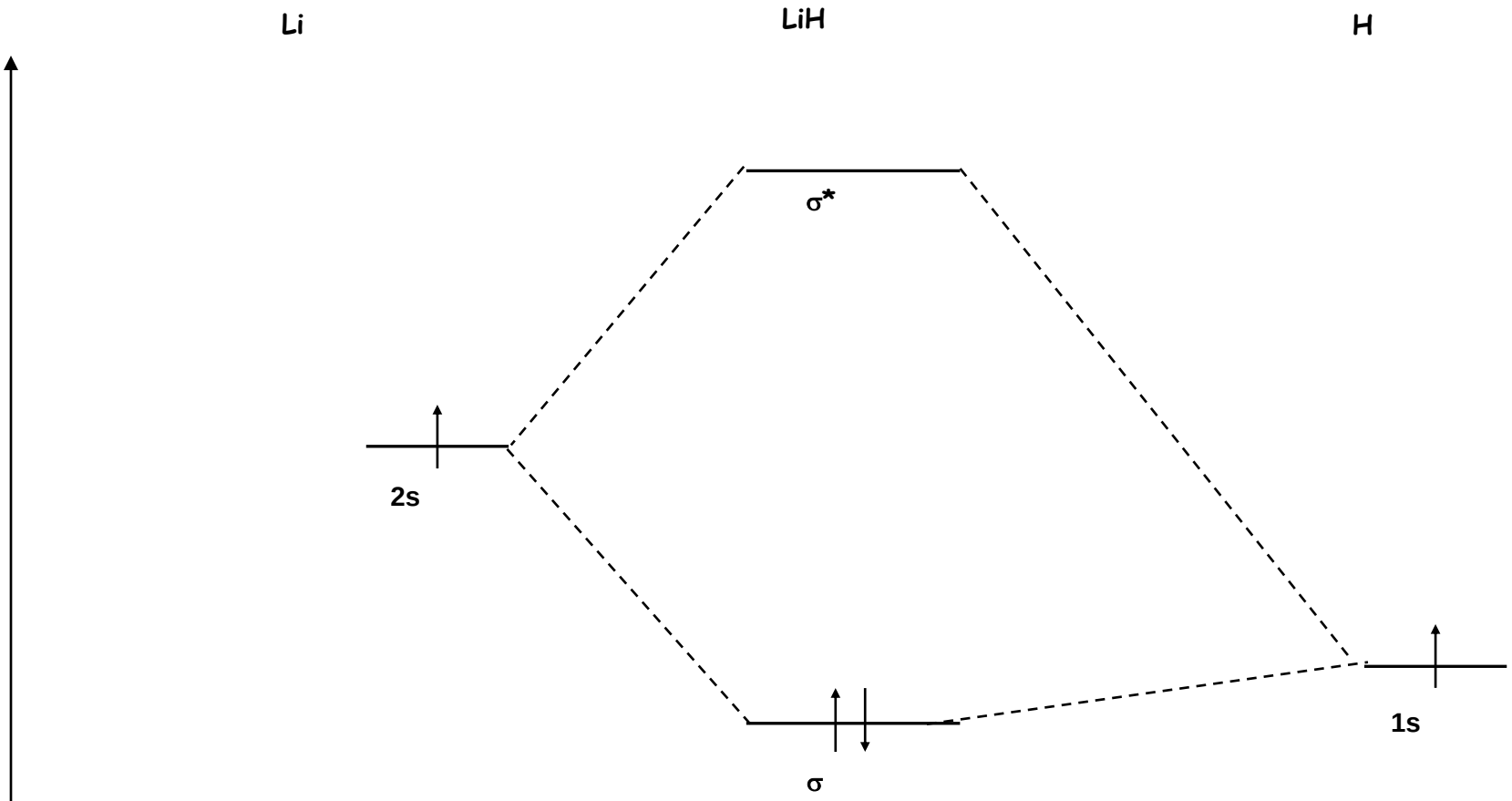


C.E. de LiH : $(\sigma)^2$

$$N = \frac{1}{2}(2 - 0) = 1 \quad (1\sigma)$$

Remarque: par convention on met l'atome le plus électronégatif à droite.

Remarque : On rencontre quelquefois un diagramme d'énergie simplifié pour LiH càd sans interactions s-p (sans σ_z*) :



ii) La molécule HF

$_1H$: $1s^1$, $\chi(H) = 2,20.$ et $E_{1s}(H) = -13,6$ eV

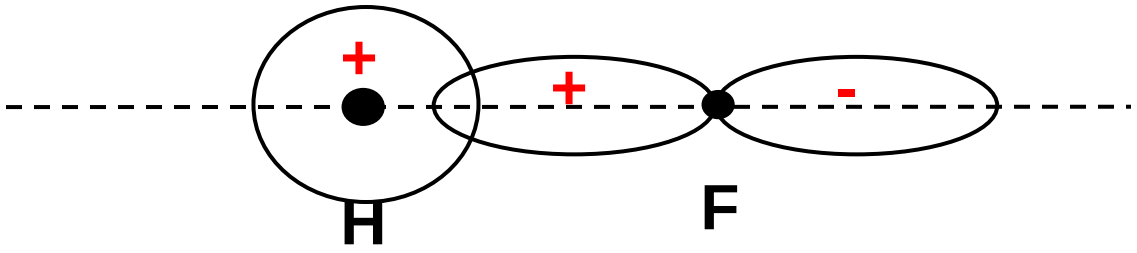
$_9F$: [He] $2s^2 2p^5$, $\chi(F) = 3,98$, $E_{2p}(F) = -18,7$ eV

et $E_{2s}(F) = -42,6$ eV et pas d'interaction s-p

2 O.A. $S_H + Z_F \Rightarrow$ **2** O.M. σ et σ^* :

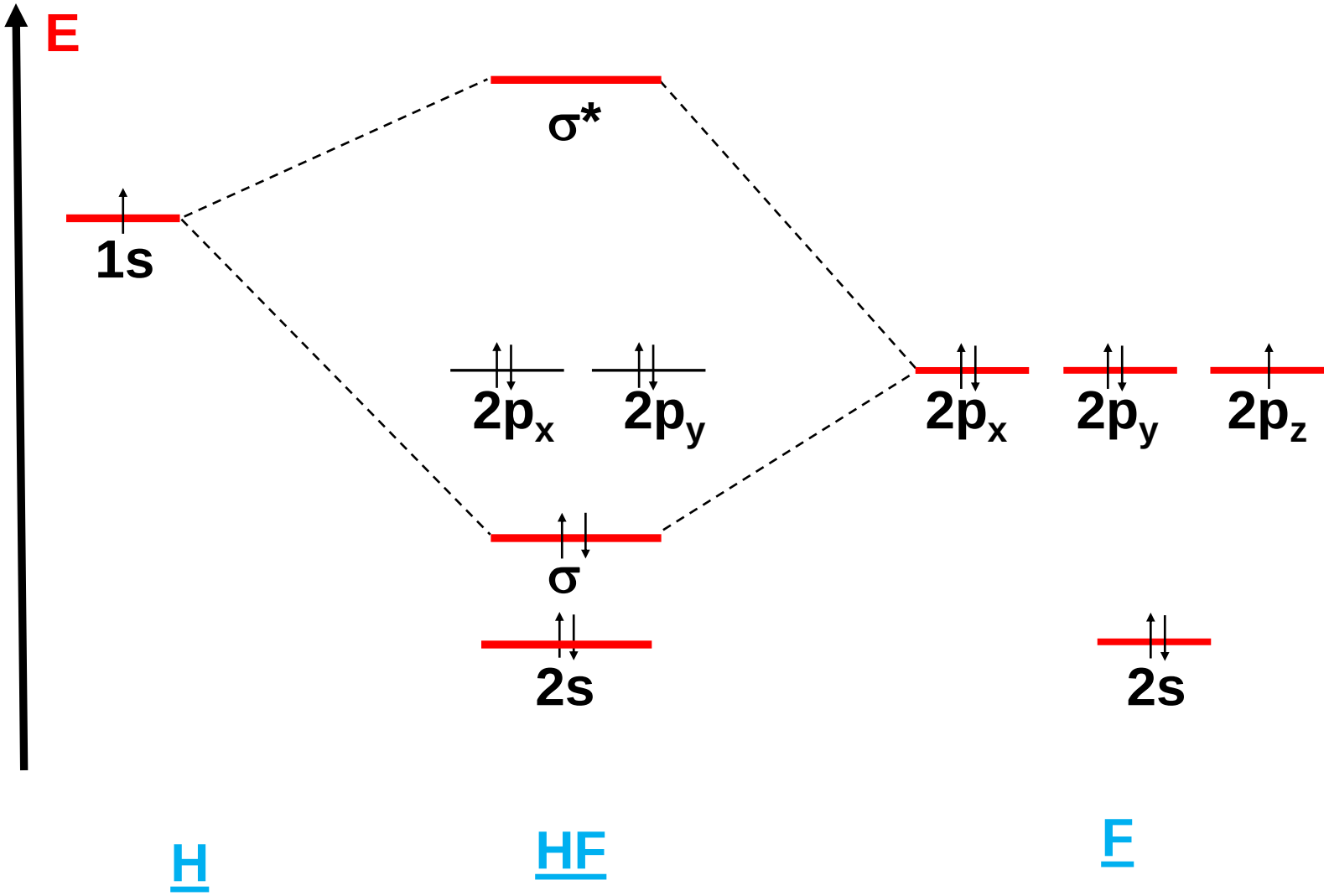
$\sigma = C_{11}.S_H - C_{12}.Z_F$ avec $C_{12} > C_{11}$

$\sigma^* = C_{21}.S_H + C_{22}.Z_F$ avec $C_{21} > C_{22}$



Le calcul donne : $\sigma = 0,45.S_H - 0,83.Z_{Li}$

Diagramme d'énergie des OM de HF



iii) La molécule CO

$_6C$: [He] $2s^2 2p^2$ et $\chi(C) = 2,55$ et interaction s-p

$_8O$: [He] $2s^2 2p^4$ et $\chi(O) = 3,44$

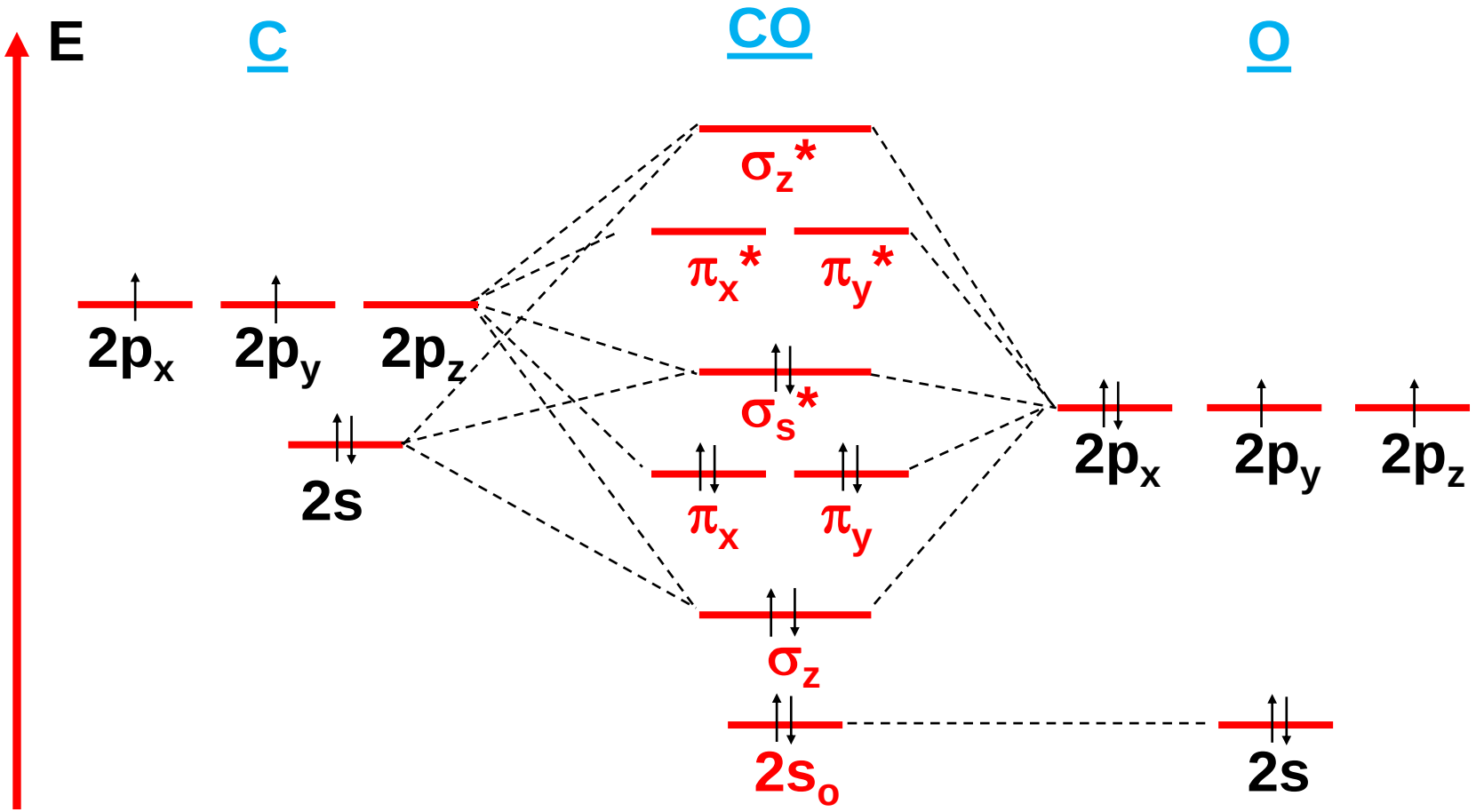
S_C, Z_C et Z_O $\Rightarrow$ 3 O.M. σ_z, σ_s^* et σ_z^*

$2p_x$ (C) et $2p_x$ (O) $\Rightarrow$ 2 O.M. π_x et π_x^*

$2p_y$ (C) et $2p_y$ (O) $\Rightarrow$ 2 O.M. π_y et π_y^*

$$\sigma_z = C_{11}.Z_O + C_{12}.S_C - C_{13}.Z_C$$
$$\sigma_s^* = C_{21}.Z_O - C_{22}.S_C + C_{23}.Z_C$$
$$\sigma_z^* = C_{31}.Z_O - C_{32}.S_C + C_{33}.Z_C$$
$$\pi_x = C_{41}.X_O + C_{42}.X_C$$
$$\pi_y = C_{41}.Y_O + C_{42}.Y_C$$
$$\pi_x^* = C_{51}.Y_O - C_{52}.Y_C$$
$$\pi_y^* = C_{51}.Y_O - C_{52}.Y_C$$

Diagramme d'énergie des OM de CO :



C.E. de CO : $(2s_O)^2(\sigma_z)^2(\pi_x,\pi_y)^4(\sigma_s^*)^2$ $\quad N = \frac{1}{2}(6-2) = 2\ (2\pi)$

Remarque : La aussi, on rencontre quelquefois un diagramme d'énergie simplifié pour CO càd sans orbitale σ_s^*

II.4. MOLÉCULES HÉTÉRO-NUCLÉAIRES TYPE AB_2

- **Jusqu'à présent les molécules étudiées (types A_2, AB) sont linéaires. Or, on constate que pour les molécules dont la géométrie est importante (types AB_2, AB_3, AB_4,…) le modèle OM-L.C.A.O. utilisé tout seul càd avec des OA pures (s, p, d) devient insuffisant pour décrire ces molécules (géométrie, liaisons chimiques,…).**

Exemple : la molécule BeH_2 qui, par expérience, est linéaire et possède 2 liaisons Be---H identiques.

$_4$Be : [He] $2s^2 2p^0$ $_1$H : $1s^1$ $_1$H : $1s^1$

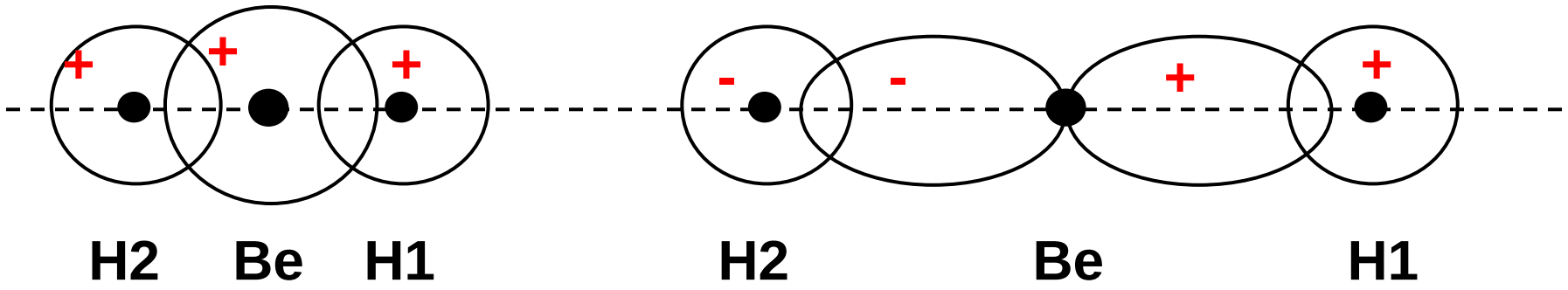
- Les O.A. S_{Be} et Z_{Be} + (S_{H1} et S_{H2}) $\Rightarrow$ 4 O.M. σ_s , σ_z , σ_s^* et σ_z^*.

$$\sigma_s = C_{11}.S_{Be} + C_{12}.(S_{H1} + S_{H2})$$

$$\sigma_z = C_{21}.Z_{Be} + C_{22}.(S_{H1} - S_{H2})$$

$$\sigma_s^* = - C_{31}.S_{Be} + C_{32}.(S_{H1} + S_{H2})$$

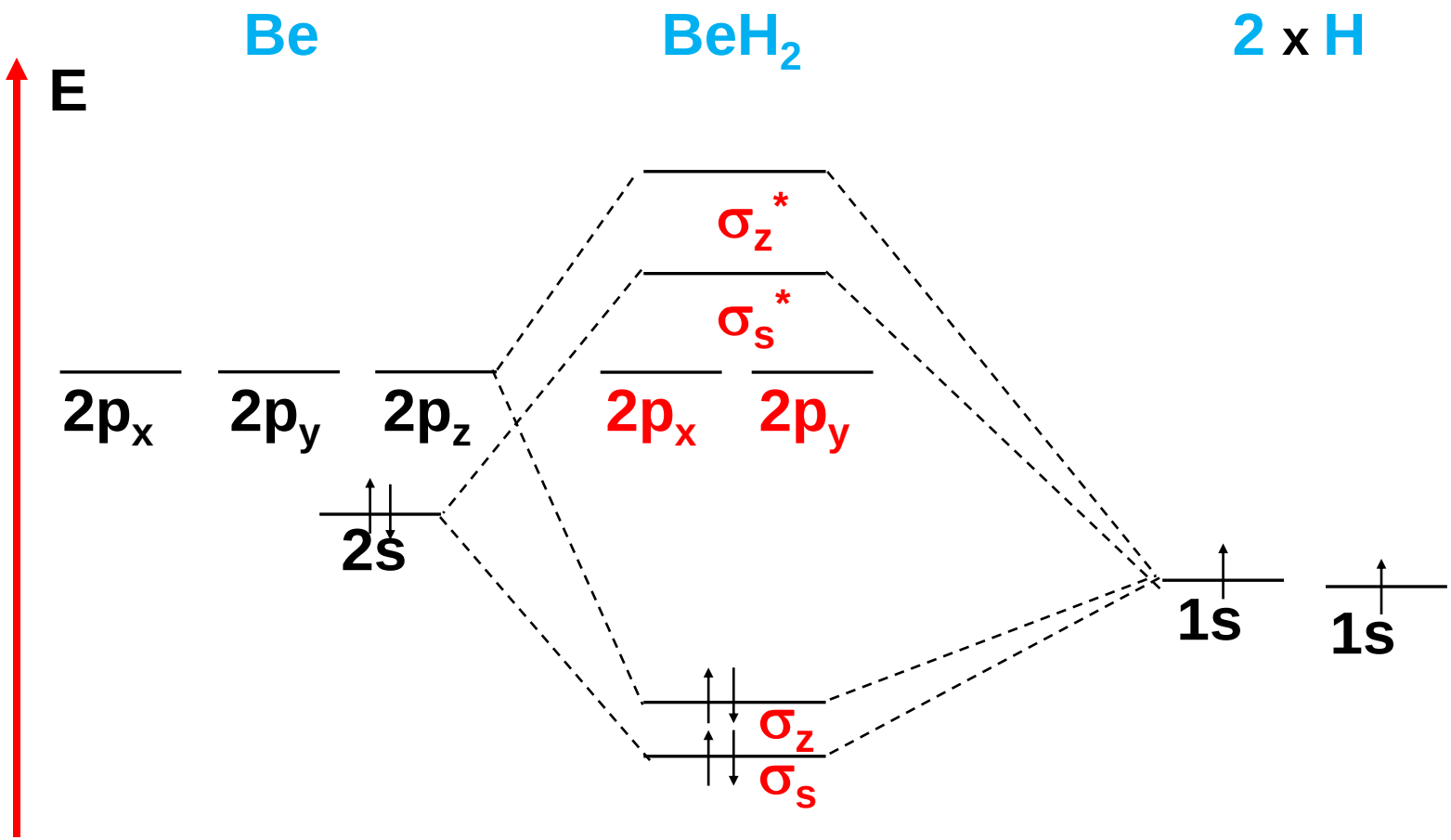
$$\sigma_z^* = - C_{41}.Z_{Be} + C_{42}.(S_{H1} - S_{H2})$$



$\sigma_s \ \alpha \ S_{Be} + (S_{H1} + S_{H2})$

$\sigma_z \ \alpha \ Z_{Be} + (S_{H1} - S_{H2})$

Diagramme d'énergie des OM de BeH_2



C.E. de BeH_2 : $(\sigma_s)^2(\sigma_z)^2$

N = $\frac{1}{2}$ (4-0) = 2 (2σ).

Constatations :

D'après ce diagramme d'énergie on peut déduire que :

- On a 2 liaisons σ énergétiquement différentes : σ_s et σ_z

- Or d'après l'expérience ces 2 liaisons sont identiques.

- Pour le recouvrement s – s toutes les orientations sont possibles mais celui s - p_z n'est maximal que suivant l'axe de révolution Oz de l'O.A. p_z. Ceci laisse prévoir tous les angles possibles entre les deux liaisons σ de la molécule BeH_2. Or naturellement cet angle est de 180°.

CONCLUSION

L’utilisation des orbitales atomiques normales ou pures (s, p, d,…) ne permet pas d'expliquer les formes géométriques différentes de molécules faisant intervenir des orbitales atomiques identiques. Pour tourner toutes ces difficultés on fait appel à la notion (théorie) d'hybridation des orbitales atomiques.