

UE de Chimie Générale 1C001

“Structure et Réactivité”

Pr Christophe Petit

christophe.petit@upmc.fr

Orbitales Moléculaires

Modèle Quantique de la liaison Chimique: Théories des Orbitales Moléculaires

Liaison Chimique : recouvrement d' Orbitales Atomiques

On définit une fonction d' onde moléculaire Ψ qui définit une Orbitale moléculaire décrivant les électrons dans la molécule

Ψ doit satisfaire l' équation de Schrödinger $H\Psi = E \Psi$

Ψ^2 définit la densité de probabilité de présence des électrons en un point donné

On ne sait pas résoudre cette équation en dehors de l' ion H_2^+

Approximation (parmi d' autres) : Méthode LCAO

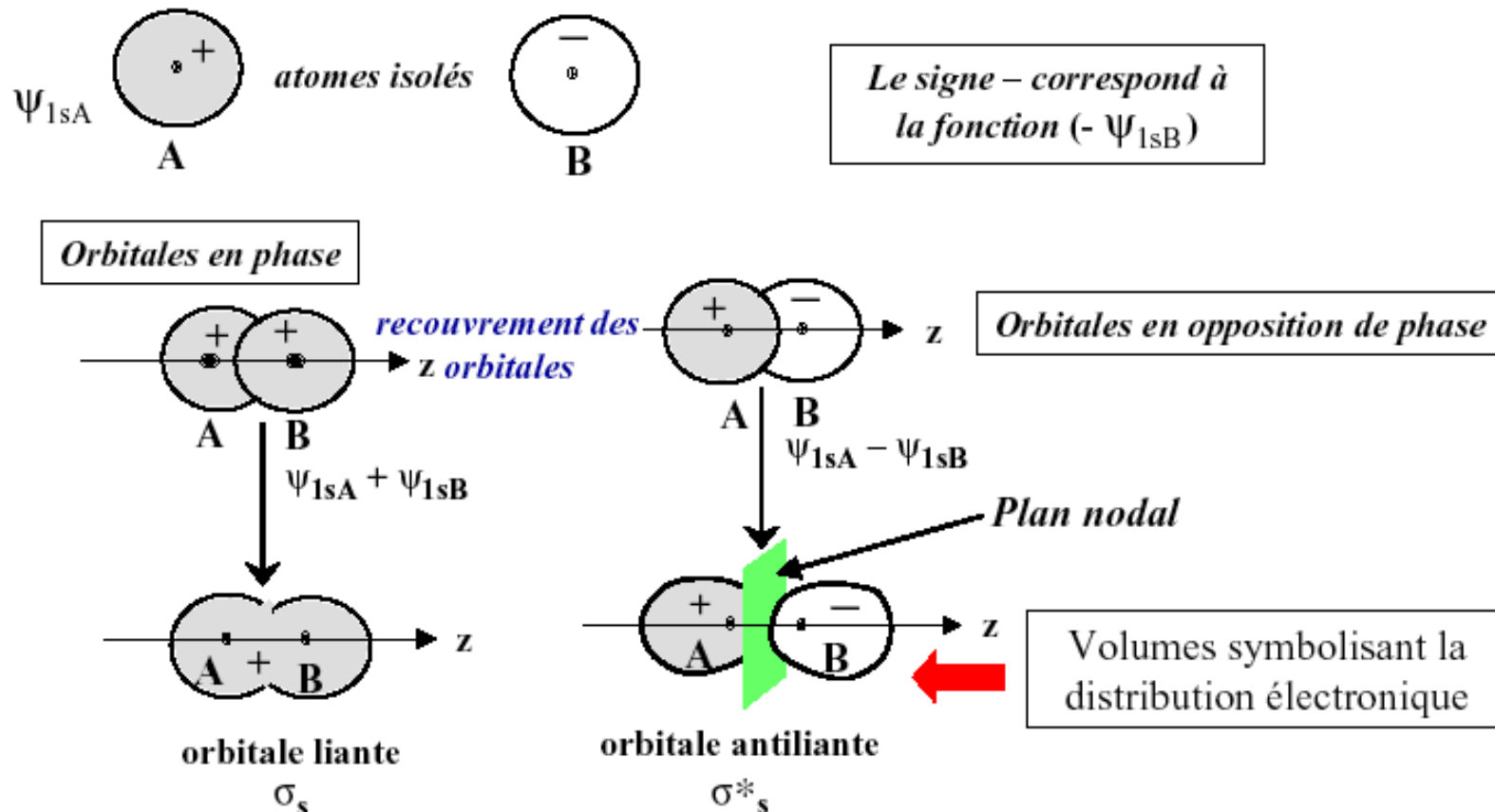
Linear Combination of the Atomic Orbitals (combinaison linéaire des OA)

La solution Ψ de l' équation de Schrödinger moléculaire pour une molécule A-B est une combinaison linéaire des orbitales atomique correspondant aux orbitales atomiques des électrons de valence des atomes A et B

$$\Psi = C_A \Psi_A + C_B \Psi_B$$

Combinaison des orbitales 1s dans H₂.

L'orbitale s est de symétrie sphérique car sa valeur en un point ne dépend que de la distance de ce point au noyau.



$1s(H_A) + 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s$: recouvrement axial (σ) LIANT (fusion des lobes)

$1s(H_A) - 1s(H_B) \rightarrow \sigma_s^*$: recouvrement axial (σ^*) ANTILANT (pas de fusion des lobes)

Diagramme d'énergie des orbitales moléculaires.

La répartition des électrons de la molécule dans les orbitales moléculaires suit les règles données pour les orbitales atomiques :

- remplissage prioritaire des niveaux d'énergie les plus bas (remplissage par énergie croissante);
- sur un même niveau : remplissage du plus grand nombre possible d'orbitales avec des spins parallèles (Règle de Hund).

1) Les orbitales moléculaires sont obtenues par **combinaison linéaire d'orbitales atomiques** :

- d'énergies voisines ($\Delta E < 12 \text{ eV}$)
- de symétries compatibles (**recouvrement non nul**)

2) Le nombre des orbitales moléculaires (O.M.) est égal au nombre des orbitales atomiques (O.A.) utilisées dans la combinaison linéaire.

3) Types d' O.M.

O.M. liantes

O.M. antiliantes

O.M. non liantes

4) Le nombre des électrons dans les O.M. est égal au nombre des électrons dans les O.A.

Modèle Quantique de la liaison Chimique: Théories des Orbitales Moléculaires

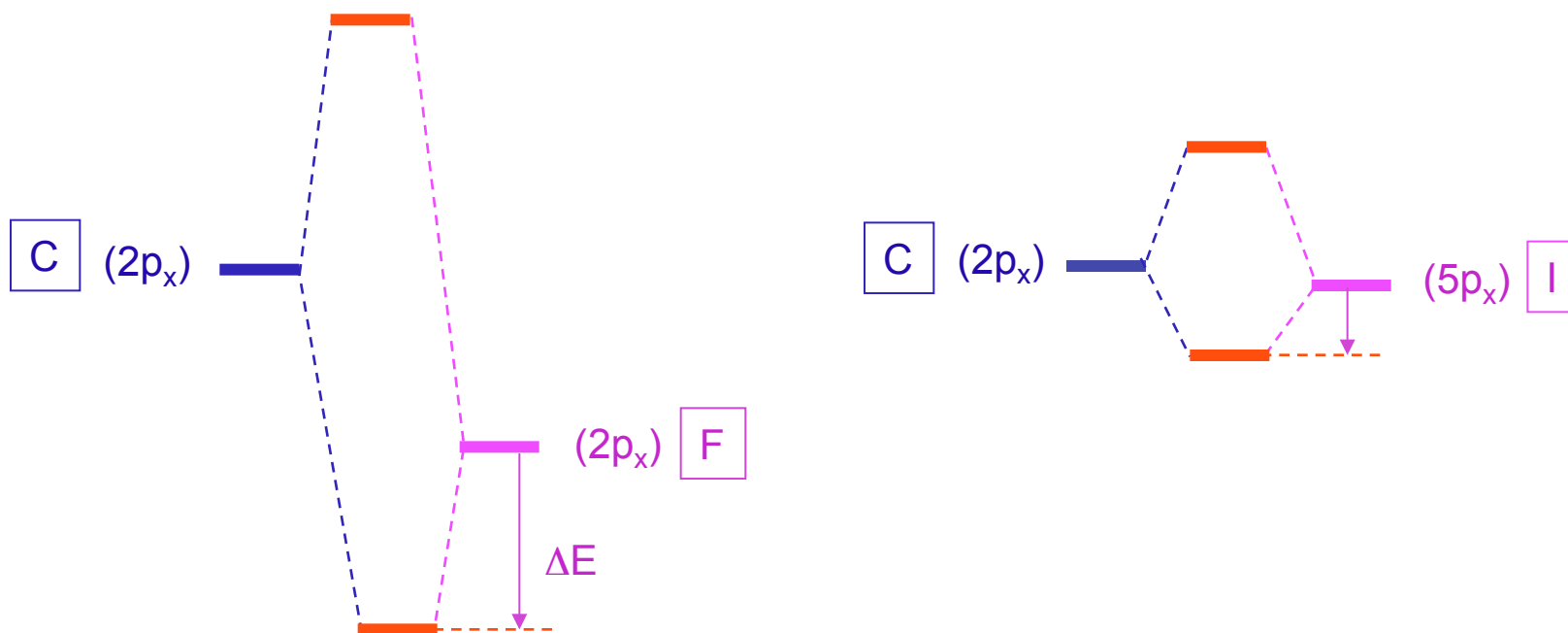
Efficacité du Recouvrement des Orbitales Atomiques

➔ Plus ΔE est grand, plus le recouvrement est efficace

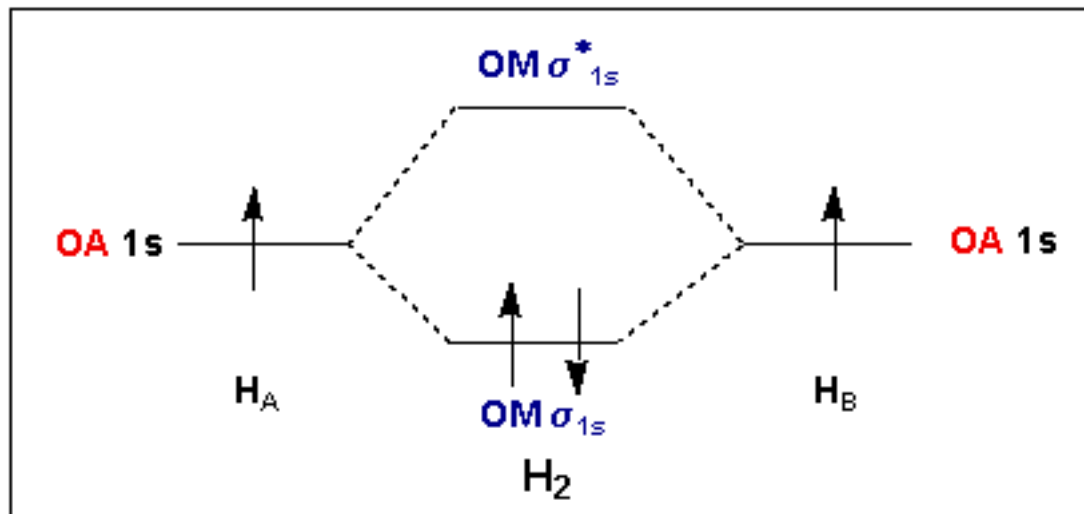
➔ Le recouvrement est efficace si la symétrie des orbitales atomiques est appropriée

➔ Le recouvrement est efficace si il implique des orbitales atomiques de même taille (qui diminue lorsque l'électronégativité de l'atome augmente)

➔ Le recouvrement est efficace si la différence d'énergie entre les orbitales atomiques est faible (électronégativité proche)



Modèle Quantique de la liaison Chimique: Théories des Orbitales Moléculaires



Le niveau σ_{1s} correspond à Ψ liante

Le niveau σ^*_{1s} correspond à Ψ^* antiliante

Règle : 2 OA donnent 2 OM : l'une est liante (somme +), l'autre est anti-liante

l'énergie des OM dépend du taux de recouvrement entre OA

=> une OM liante a une énergie plus basse qu'une OM anti-liant

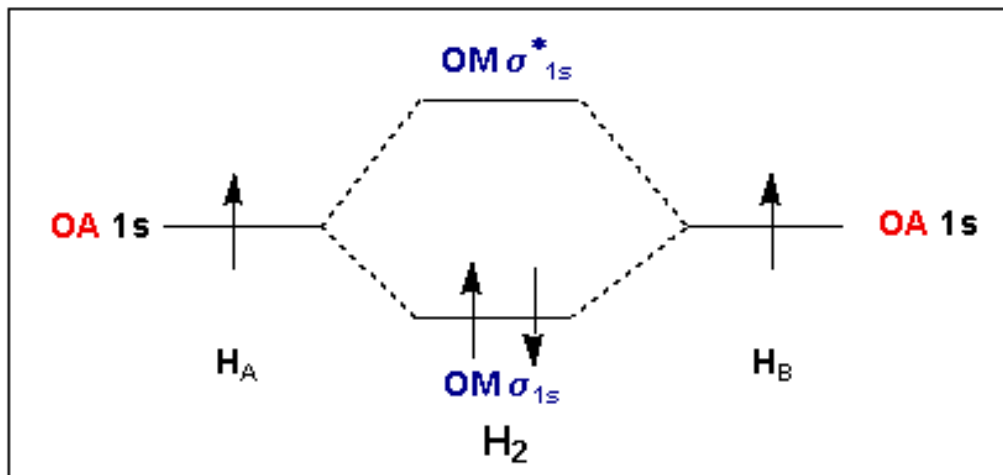
Le remplissage des niveaux se fait par

Energie croissante

Respect du principe de Pauli : 2 électrons de spin opposé par OM

Respect de la Règle de Hund

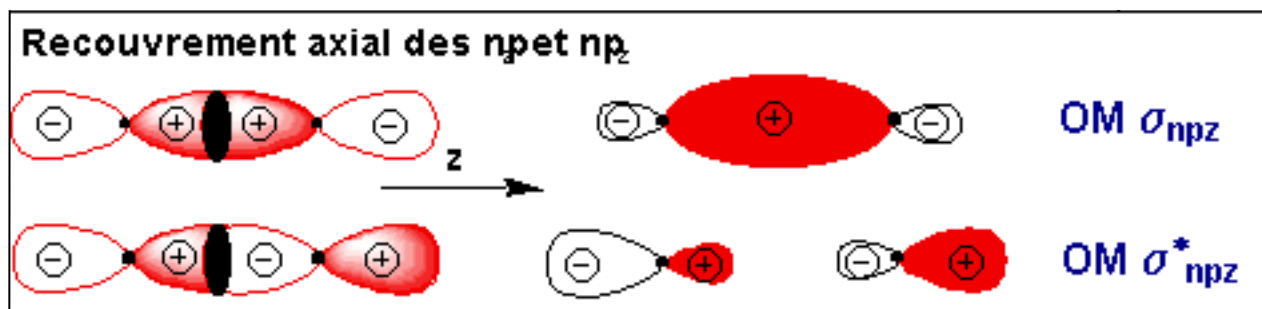
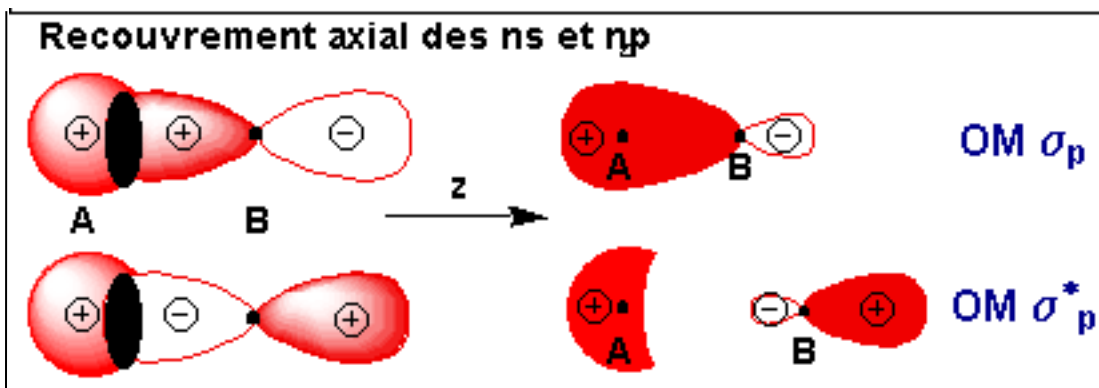
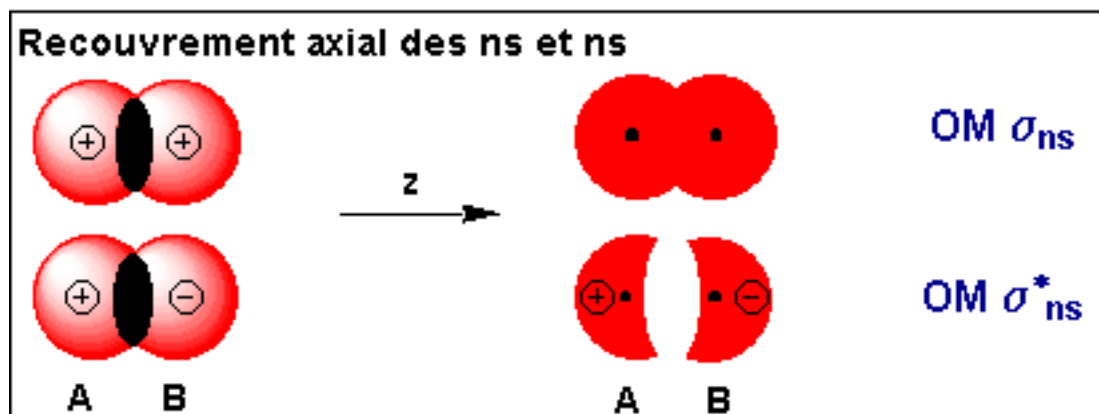
Règle de Klechowski



- Configuration électronique de H_2 : $\sigma_s^2, \sigma_s^{*0}$
- Indice de liaison N_l
 $N_l = 1/2 (\text{nb } e^- \text{ OM liantes} - \text{nb } e^- \text{ OM antiliantes})$
 $N_l = 1/2 (n - n^*) = 1/2 (2 - 0) = 1$

L' indice de liaison est aussi appelé ordre de liaison

Pour H_2 $N_l = 1$ il y a une liaison σ entre les deux H

Recouvrement axial ns et np_z : formation de liaison σ 

Recouvrement latéral np_x et np_y : formation de liaison π

