



Tutorat Santé Lyon Sud

UE1

Orbitales Moléculaires

Cours du Professeur R.Terreux

L'ensemble des cours du Professeur R.Terreux fait habituellement l'objet de 5 QCMs au concours.

Le présent support de cours fourni par le Tutorat Santé Lyon Sud est destiné à faciliter votre prise de notes mais ne constitue en aucun cas une référence pour le concours. Seuls les cours ayant été dispensés par les enseignants et les supports mis à disposition par leurs soins sont légitimes. Veuillez prendre note que seul les photocopiés directement téléchargés depuis Spiral Connect sont certifiés en provenance du tutorat, toute autre source est potentiellement compromise.

SOMMAIRE

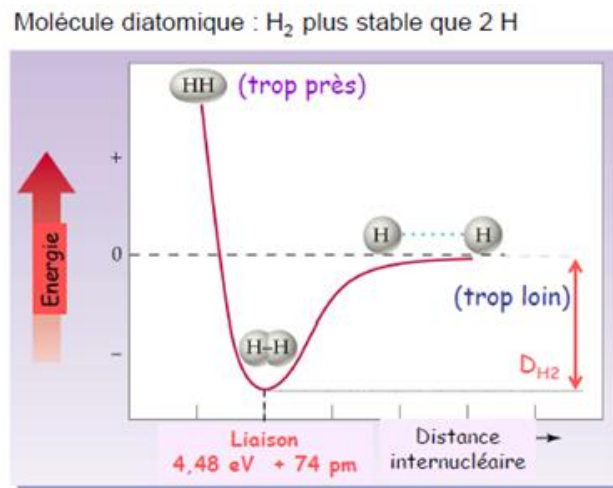
I. ORBITALE MOLECULAIRE	3
1. Géométrie des recouvrements :	5
2. Ecriture d'une orbitale moléculaire d'une molécule A_2 de 2 ^{ème} période	6
O_2 , F_2 , Ne_2	6
3. Pollution SP	7
4. Remplissage des orbitales moléculaires.....	8
5. Écriture d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB :	9
6. Théorie de l'orbitale moléculaire	11
II. HYBRIDE (VALENCE BOND)	11
1. Hybridation sp^3	11
2. Hybridation sp^2 :	12
3. Hybridation sp :	13
4. Correspondance entre les modèles hybrides et la représentation VSEPR.....	14
5. Règles d'hybridation	15

I. ORBITALE MOLECULAIRE

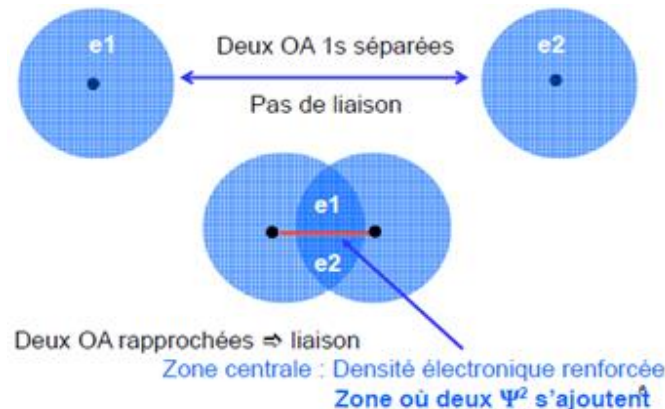
Les atomes forment des molécules afin d'abaisser leur énergie. La liaison se stabilise autour d'un puits de potentiel qui donne la distance interatomique idéale :

- si les atomes sont **trop près**, ils se rentrent dedans, la liaison est **trop instable**.
- si les atomes sont **trop séparés**, la liaison est **inexistante** (c'est le niveau 0 d'énergie, correspondant à la somme des énergies des 2 atomes).

Exemple : dihydrogène



En prenant l'exemple du dihydrogène, chacun des atomes de H possède une orbitale atomique. Lorsqu'elles sont trop éloignées, il n'y a pas de liaison. Lorsqu'elles sont rapprochées, elles se recouvrent pour former une zone de densité électronique renforcée.



→ Ce concept de recouvrement est fondamental : **il y aura liaison lorsqu'il y aura recouvrement.**

Cela correspondra à l'existence d'une zone particulière de l'espace entre les deux noyaux où les électrons cohabiteront assez souvent.

Chaque orbitale atomique (OA) étant caractérisé par un niveau d'énergie, l'orbitale moléculaire (OM)

Orbitale moléculaire (OM) : combinaison linéaire d'orbitales atomiques (OA), sachant que chaque OA est caractérisée par un niveau d'énergie. $2 \text{ OA} \approx 2 \text{ OM}$.

La résultante de la combinaison de 2 orbitales atomiques sera 2 orbitales moléculaires :

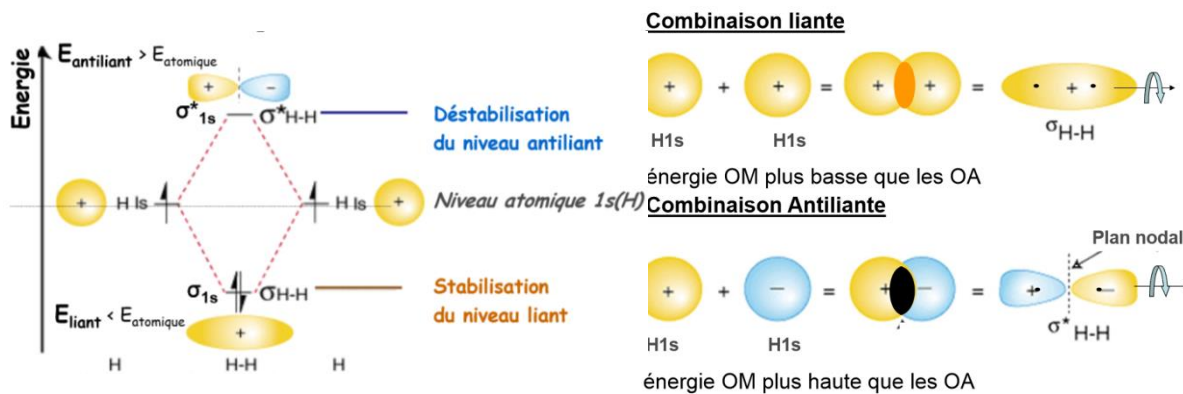
$$\text{Ainsi } OM = \Psi(e_1) \pm \Psi(e_2)$$

$$-1 < \text{recouvrement} < +1$$

Conditions requises pour un recouvrement d'OM :

- Si ΔE (différence d'énergie) entre les deux **OA** < **10 eV**
- Si la géométrie est compatible (S non nul) :
 - 2 ondes de même signe : **liante** (σ ou π)
 - 2 ondes de signes opposés : **antiliante** (σ^* ou π^*)

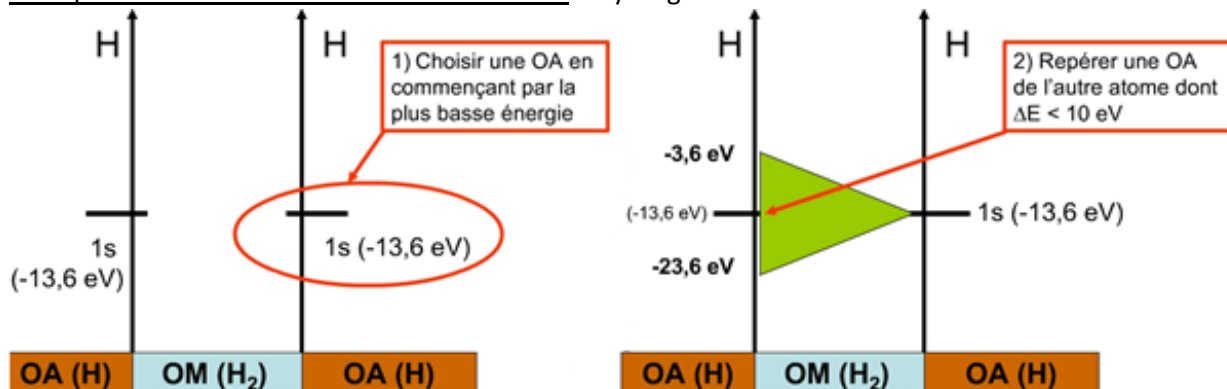
Exemple : H_2 : $OM = \Psi(H_{1s}) \pm \Psi(H_{1s})$:

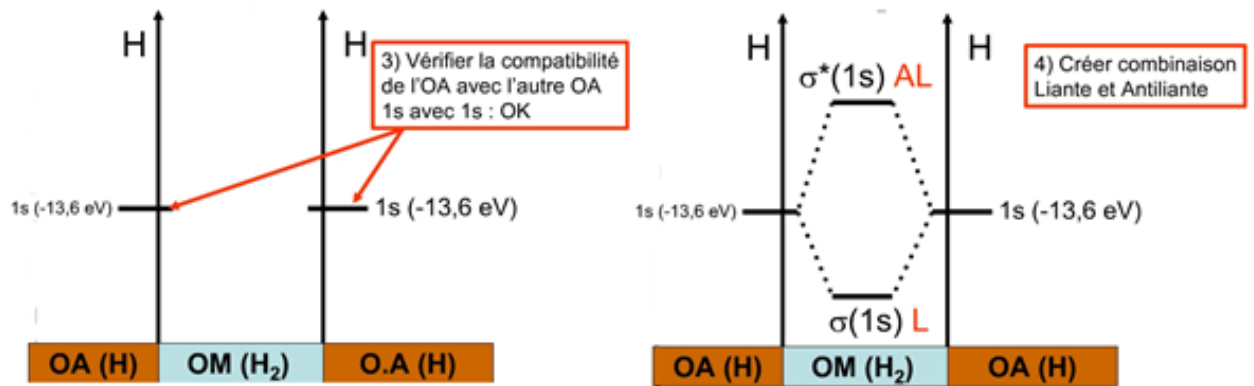


2 OA correspondent à 2 niveaux atomiques :

- 1 niveau + bas dit « liant » où l'énergie OM est plus basse que les OA.
- 1 niveau + haut dit « antiliant » où l'énergie OM est plus haute que les OA.

Exemple d'écriture d'une orbitale moléculaire : dihydrogène





A noter qu'une **orbitale moléculaire** correspond aussi à une **case quantique** !

→ 2 OA vont donc donner 2 OM : 1 liante stabilisante et 1 anti-liante déstabilisante

1. Géométrie des recouvrements :

On distingue 2 types de recouvrement :

- Axial : σ
- Latéral : π

Types de recouvrement :

- s/s : axial (σ)
- s/pz : axial (σ)
- pz/pz : axial (σ) - les 2 OA pz sont dans l'axe internucléaire.
- px/px : latéral (π)
- py/py : latéral (π)

		liante	non liante	anti liante
Différents types de recouvrement		$S > 0$	$S = 0$	$S < 0$
Axial (nom de l'OM : σ)	s + s			
	s + p			
	p + p			
Latéral (nom de l'OM : π)				

Remarques :

- Les recouvrements py/px et py/pz sont incompatibles
- Les recouvrements pz/px et pz/py sont incompatibles

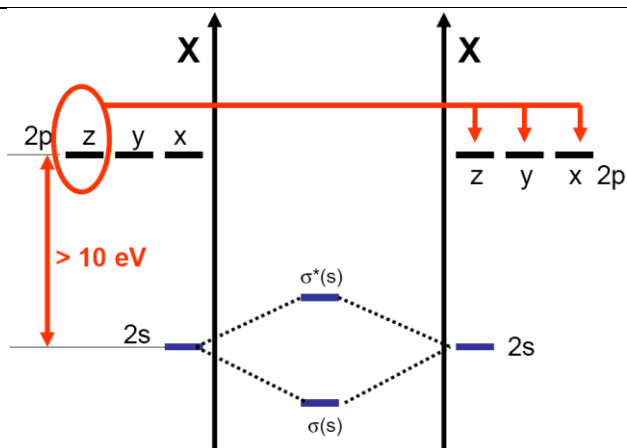
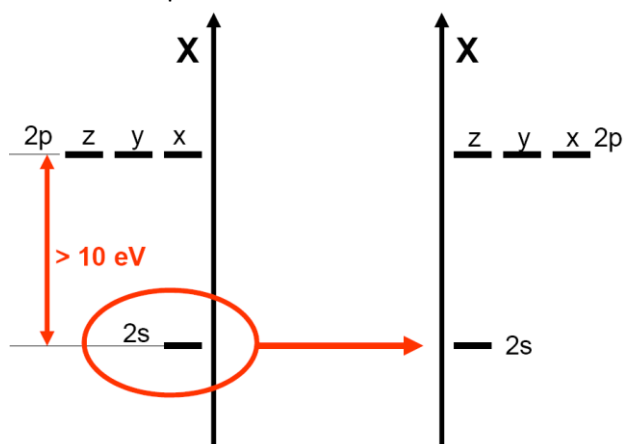
Correspondance liaison/recouvrement :

- **Liaison simple** : σ
- **Liaison double** : $\sigma + \pi$
- **Liaison triple** : $\sigma + \pi + \pi$

2. Ecriture d'une orbitale moléculaire d'une molécule A_2 de 2^{ème} période

 $O_2, F_2, Ne_2...$

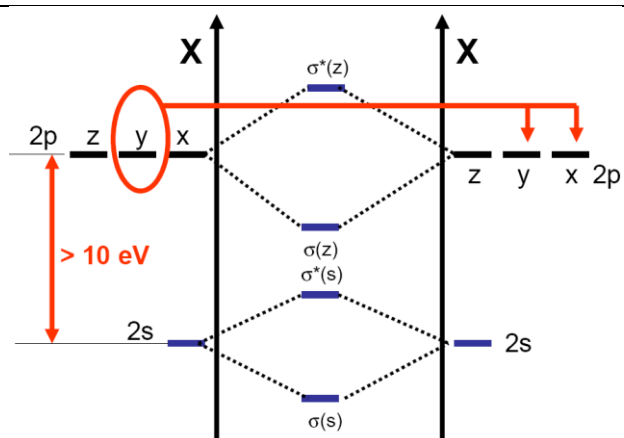
Procéder OA par OA :



2pz avec 2px 2py ou 2pz ?

pz : incompatible avec px et py

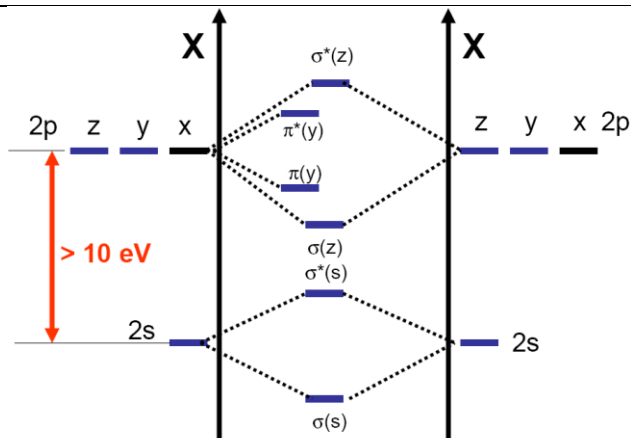
seule possibilité : pz avec pz



2py avec 2 py ou 2 px (2pz étant déjà prise)

py : incompatible avec px et pz

seule possibilité : py avec py

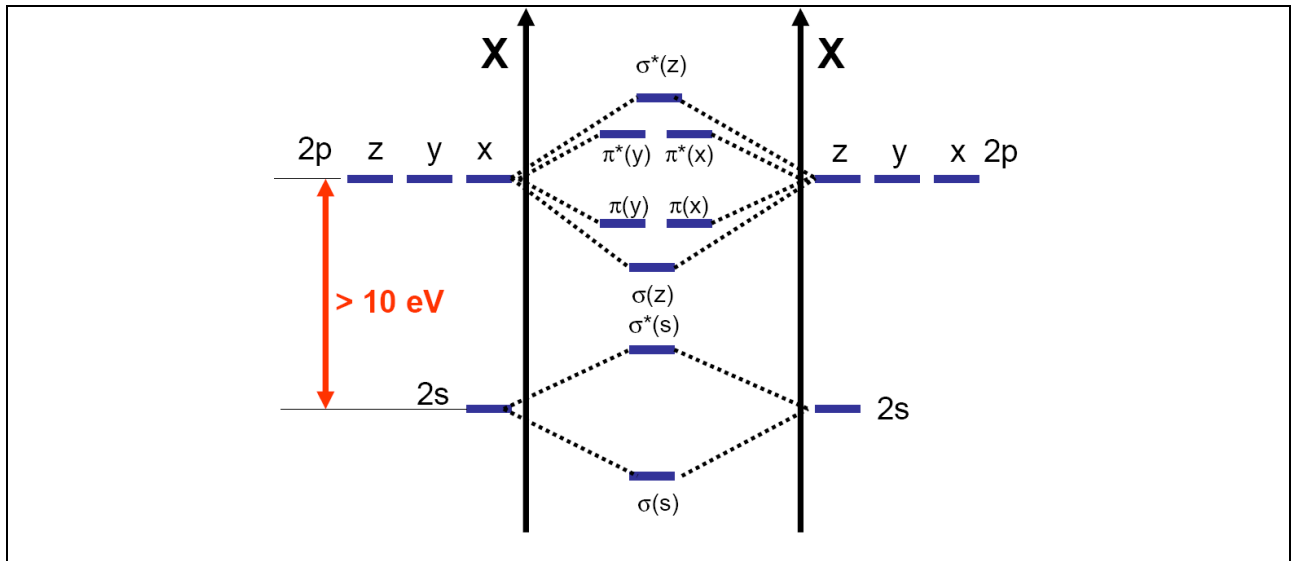


2px avec 2px ? (2pz et 2py étant déjà prise)

px : incompatible avec py et pz

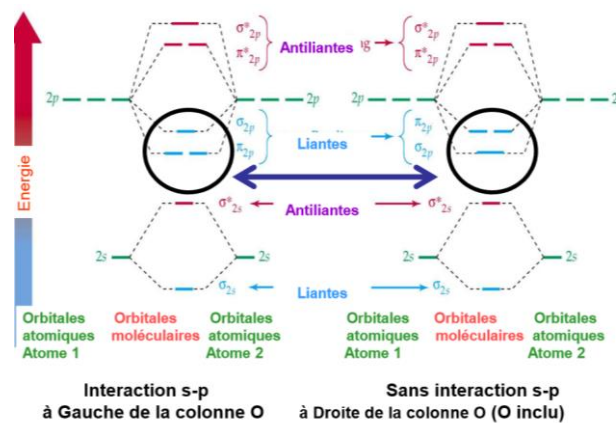
seule possibilité : px avec px

Les recouvrements π sont moins stables que les σ .
Si la stabilité est moindre, l'instabilité est moindre aussi. Donc les 2 recouvrements π se trouvent entre les 2 σ .



3. Pollution SP

Pollution SP (ou interaction SP) : a lieu lorsqu'une liaison entre **1 orbitale s et 1 orbitale p** se produit à une distance inférieure à **10 eV**. Pour qu'elle ait lieu il faut un **recouvrement pz/pz et s/s**. La proximité entre les 2 liaisons créer une sorte de « désordre » énergétique. La conséquence de cette pollution SP est que le recouvrement **σ remonte**, passe au dessus des recouvrements $\pi(y)$ et $\pi(x)$.



Ordre avec interaction s-p $\text{Li}_2, \text{Be}_2, \text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2$

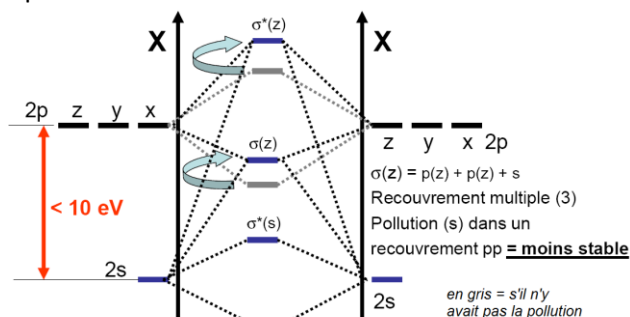
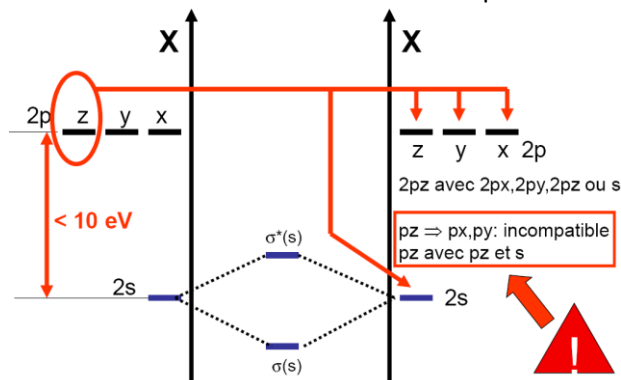
$\sigma_{1s} < \sigma_{1s}^* < \sigma_{2s} < \sigma_{2s}^* < \pi_x = \pi_y < \sigma_{2pz} < \pi_x^* = \pi_y^* < \sigma_{2pz}^*$

Ordre sans interaction s-p : $\text{O}_2, \text{F}_2, \text{Ne}_2$

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

Li₂, Be₂, B₂, C₂, N₂

Moins de 10eV entre les niveaux 2s et 2p : interaction sp

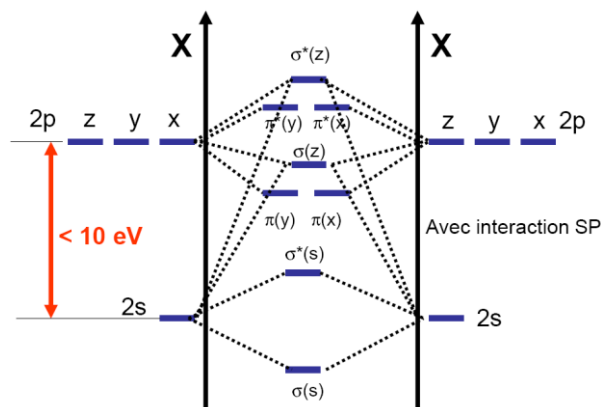


Recouvrement à 3 orbitales (2p+1s) : **moins stable**
(analogie : couple à 3 moins stable que couple à 2)

- donc **niveau d'énergie plus haut**
- donc les orbitales σ et σ^* seront situées **au-dessus** des orbitales π et π^*

La perturbation est la même, qu'il y ai une ou deux couche s à portée.

Mais la pollution s n'intervient que sur une liaison pz-pz déjà existante (c'est pas un recouvrement sp).

**4. Remplissage des orbitales moléculaires**

Pour obtenir le bon OL, il faut remplir les électrons à partir des niveaux d'énergie les plus bas vers les plus hauts, en respectant :

- Principe de Pauli (2 é appariés maximum par OM)
- Principe de Hund (utiliser un maximum d'orbitales)

$$OL = \frac{Nb e^- (OM \text{ liantes}) - Nb e^- (OM \text{ antiliantes})}{2}$$

Remarque :

- Il ne faut **pas** compter les électrons se trouvant des OM non liantes
- Pour une molécule diatomique AB, on place l'élément le moins électronégatif à gauche

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

Exemples de remplissage :

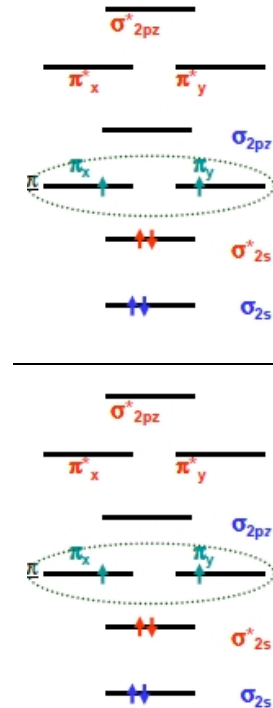
Le modèle des orbitales moléculaires explique le caractère physique de certaines molécules par leur remplissage électronique, là où le modèle de Lewis montre ses limites :

B₂ :

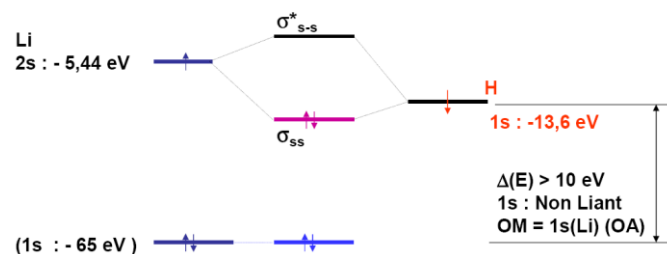
- B : Z=5 → 1s₂ 2s₂ 2p₁ → 3 électrons de valence
- Donc B₂ : 6 électrons de valence
- 2 derniers électrons :
 - 1 e- dans chaque OM π liante
 - Spins parallèles
 - Ordre de liaison = 1
 - Type de liaison : 2 demi-liaisons π → 1 liaison
 - 2 e- célibataires → molécule **paramagnétique**

O₂ :

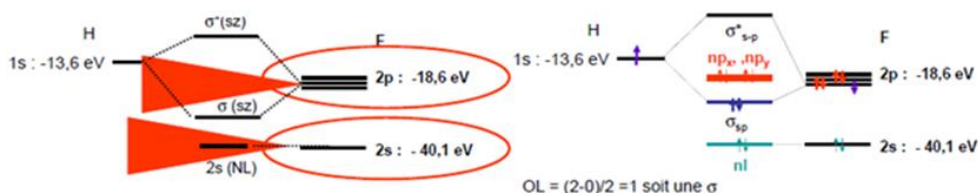
- O : Z=8 → 1s₂ 2s₂ 2p₄ → 6 électrons de valence
- Donc O₂ : 12 électrons de valence
- 2 derniers électrons :
 - 1 e- dans chaque OM π liante
 - Spins parallèles
 - 2 e- célibataires → molécule **paramagnétique**
 - Propriétés oxydatives

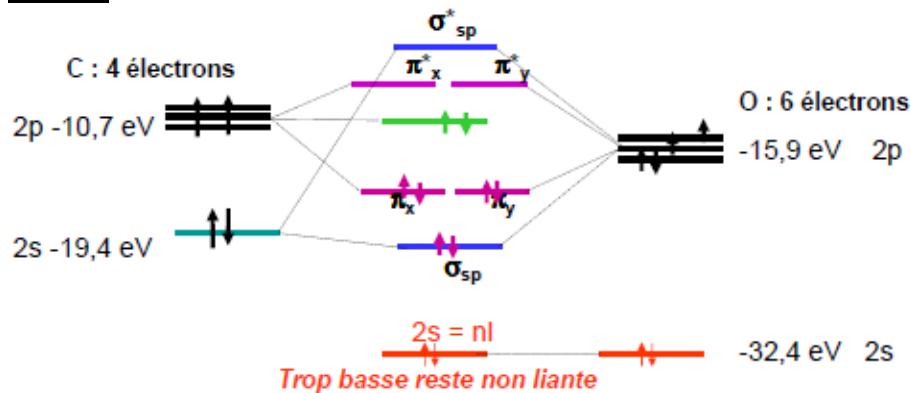
**5. Écriture d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB :**

Faire comme précédemment, en plaçant l'élément le **moins** électronégatif à gauche.

Exemple : LiH

- Les électrons sont plus proches de H → activité proche de celle de l'ion hydrure.
- L'orbitale **liante** est plus **basse** que l'orbitale atomique la plus basse ayant contribué.
- L'orbitale **anti-liante** est plus **haute** que l'orbitale atomique la plus haute ayant contribué.
- 1s : non liant car pas d'OA située à +/- 10 eV en face.

Exemple HF

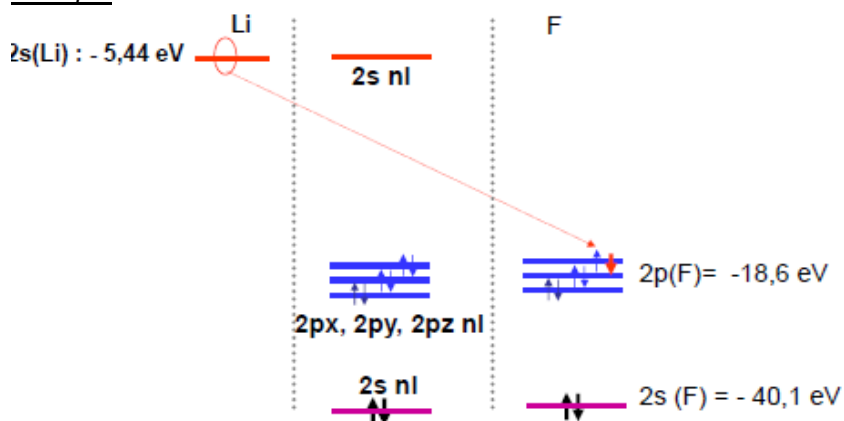
Cas de l'orbitale sp (triple liaison) :Exemple : CO

- 2s(O) : pas de possibilité de combinaison → OM non liant
- 2s(C) : 2^{ème} orbitale de plus basse énergie (et donc prioritaire pour se lier) : combinaison avec l'orbitale de O la plus proche qui est 2pz(O) (en dépit de la présence d'une 2pz(C)).
- 2pz(C) : peut se lier avec aucune orbitale et devient non liante.
- 2p(O)(x ou y) : combinaison avec 2p(C)(x et y).
- La théorie des orbitales moléculaires explique les propriétés de CO.
- C et O portent chacun un doublet non liant, et l'ordre de liaison est de 3 : O a donc « cédé » un électron à C dans la mise en commun des électrons : $\text{C} \equiv \text{O} :$

→ La molécule est donc **anormalement polarisée -δ** sur C, et étant donné que C est peu électronégatif, il va donner très facilement son électron. Entre autre, CO va se lier très facilement avec tous les métaux de transition (par exemple les cations Fe^{2+} de l'hémoglobine).

Cas des liaisons ioniques :

On aura possiblement une **liaison ionique** dans le cas de molécules où il n'y a **pas de recouvrement** (écart de niveau d'énergie trop grand)

Exemple : LiF → Donne Li^+F^- 

Ecarts trop grands entre niveaux atomiques

- pas de recouvrement
- pas de liaison covalente
- liaison ionique

Potentiel d'ionisation entre molécule et atomes :

Si les derniers niveaux remplis avec des électrons sont des niveaux **liants (π ou σ)** :

- Niveau de l'OM < l'OA

- Plus **difficile** d'arracher un électron à l'OM (donc à la molécule) qu'à l'OA (atome)

Si les derniers niveaux remplis avec des électrons sont des niveaux **anti liants** (π^* ou σ^*) :

- Niveau de l'OM > l'OA
- Plus **facile** d'arracher un électron à la molécule qu'à l'atome

Si les derniers niveaux remplis avec des électrons sont des niveaux **non liants** (π^* ou σ^*) :

- Niveau de l'OM = l'OA
- Difficulté **identique** entre molécule et atome

6. Théorie de l'orbitale moléculaire

On ionise la molécule : arrachement de l' e^- le moins lié : on distingue 3 cas :

- Électron liant : ce sera plus difficile que pour l'atome isolé :
 - Niveau liant plus bas que niveau atomique
- Électron antiliant : ce sera plus facile :
 - Niveau antiliant plus élevé que niveau atomique
- Électron non-liant : ce sera identique (faibles variations observées)

II. HYBRIDE (VALENCE BOND)

Le modèle des orbitales moléculaires ne s'étend pas au-delà de molécules diatomiques.

- Le modèle hybride permettra de représenter plusieurs liaisons en créant des orbitales atomiques hybrides par mélange mathématique des orbitales 2s et 2p.
- L'hybridation n'est **pas un phénomène physique**. C'est un moyen mathématique commode dans certains cas.

1. Hybridation sp^3

$Sp^3 = 1 \text{ OA } s + 3 \text{ OA } p$



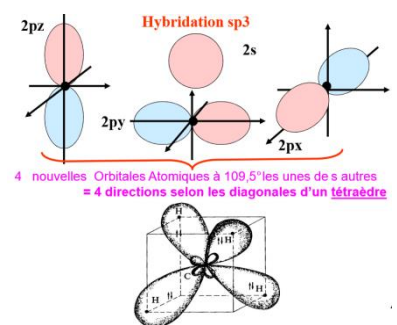
On obtient **4 nouvelles cases**, orbitales **identiques** dites **sp^3** contenant chacune **1 électron**.

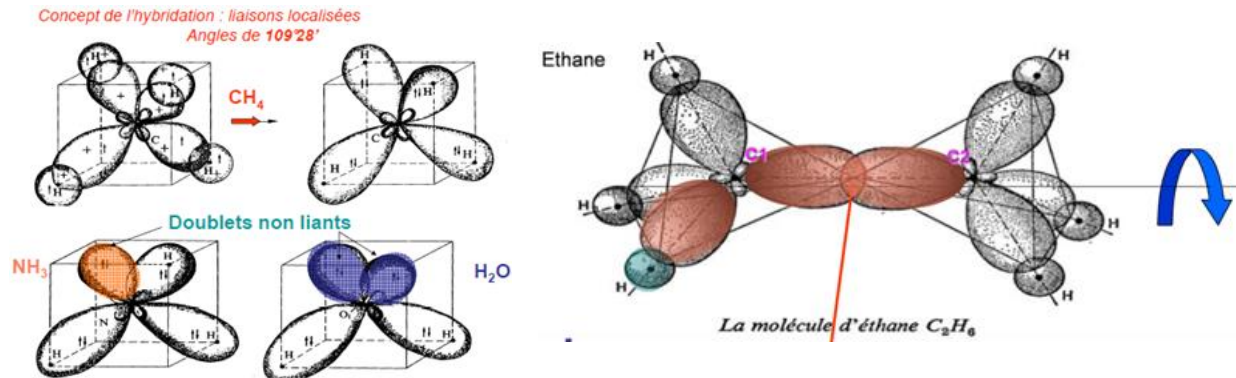
Ces nouvelles OA ont « hérité » des caractères des OA « parentes » :

- Caractère 2s : **directions identiques** dans l'espace
- Caractère 2p : OA à **2 lobes de phases opposées**
- Caractère 2p : lobes dirigés selon des **directions précises**

L'Energie est difficilement calculable

- ➔ Création de 4 nouvelles OA à $109,5^\circ$ les unes des autres = 4 directions selon les diagonales d'un tétraèdre.

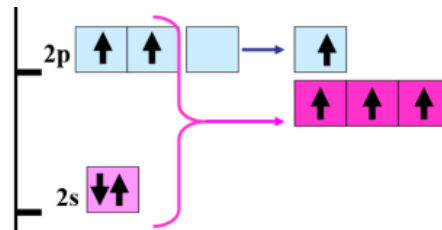
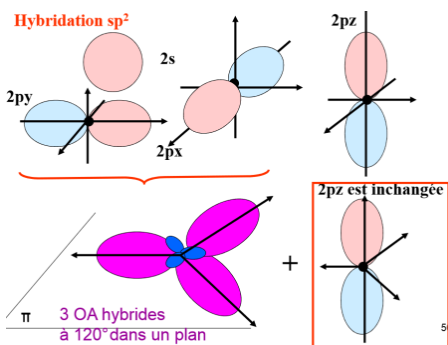


Recouvrement de 2 sp^3 

- Liaison C-C par recouvrement de 2 sp^3 (C1-C2)
- Principe de la libre rotation respecté
- 2C ou tétraèdres liés par un sommet $\rightarrow$ liaison en axial
- Sur chaque C : 3 liaisons C-H par recouvrement (C) sp^3 -1s(H)

2. Hybridation sp^2 :

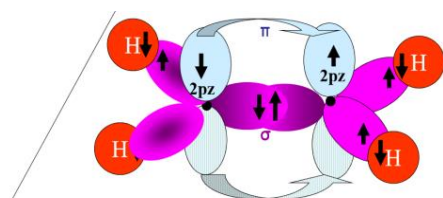
$Sp^2 = 1 \text{ OA } s + 2 \text{ OA } p$ (p_z inchangée)



On ne mélange que 2 orbitales 2p avec l'orbitale 2s $\rightarrow$ on obtient une orbitale sp^2 et il reste une orbitale 2pz non touchée. Mais on ne met toujours qu'un électron par case, ce qui est contraire aux règles de remplissage !

$\rightarrow$ **3 orbitales hybrides** dans le plan, écartées de 120° qui pourront former des liaisons σ + **1 orbitale pz** pure perpendiculaire au plan

Exemple : l'éthylène

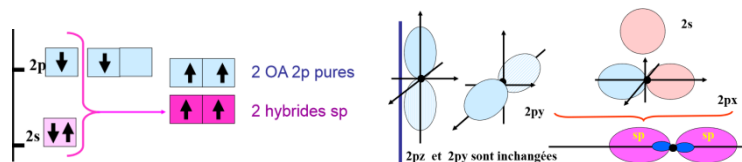


- 2 atomes C sont hybridés sp^2 , chacun ayant 3 OA sp^2 identiques
- Il y a 2 OA sp^2 colinéaires qui se recouvrent → **liaison $\sigma(C-C)$**
- Les 2 OA de chaque C (4 en tout) forment les 4 liaisons $\sigma(C-H)$
- Les 2 OA « pz » pures et parallèles forment un recouvrement latéral → ce sera la **liaison $\pi(C-C)$**

Le recouvrement latéral **bloque la rotation libre** autour de C-C et la molécule est ainsi figée dans cette géométrie. Un raisonnement logique montre que la molécule est **plane**. Les **isoméries E-Z apparaissent**, le passage de l'une à l'autre forme ne peut se faire que par **rupture de la liaison π** (et rotation autour de σ) grâce à une **excitation** (par exemple l'excitation par un photon en photochimie)

3. Hybridation sp :

$Sp = 1 \text{ OA } s + 1 \text{ OA } p \text{ (pz et py inchangées)}$



Remarque : La répartition des électrons se fait en supposant que les énergies des OA sp et $2p$ sont voisines. Il y aura donc 1 électron par OA, soit « sp », soit « p » pure

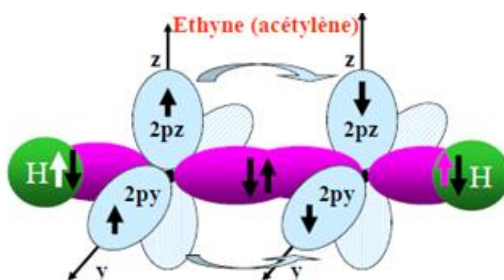
On obtient 2 nouvelles orbitales atomiques hybrides :

- Elles ont **2 lobes**
- Elles se placent à **180° l'une de l'autre (elles sont colinéaires)**

→ 2 directions opposées qui formeront 2 liaisons à 180° → 2 liaisons σ

- Les 2 OA inchangées vont former les **2 futures liaisons π** (perpendiculaires entre elles et aux 2 sp)
-

Exemple : l'acétylène (C_2H_2)



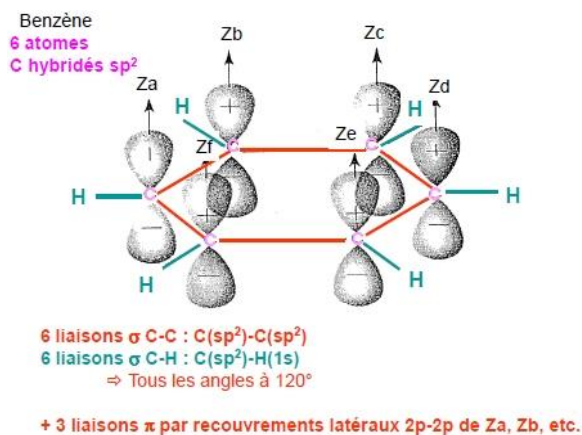
- 2 lobes sp de chaque C forment 1 liaison $\sigma(C-C)$
- Les 2 OA sp restantes forment l'OM hybride avec les 2 OA $1s(H)$ → liaison avec l'H
- Les 2 OA p pures ($2pz$ et $2py$) sur chaque C se recouvrent latéralement → forment 2 liaisons $\pi(C-C)$
→ 1 liaison σ + 2 liaisons π = triple liaison

4. Correspondance entre les modèles hybrides et la représentation VSEPR

VSEPR	Hybridation de l'atome A	Formes géométriques engendrées par les P orbitales hybrides	Représentation des P orbitales hybrides
2	sp	Linéaire	
3	sp^2	Triangle équilatéral	
4	sp^3	Tétraédrique	
	dsp^2	Plan carré	
5	dsp^3	Biprisme trigonal	
6	d^2sp^3 ou sp^3d^2	Octaèdre	

Le modèle hybride permet d'expliquer les propriétés de certains composés :

Exemple du benzène



→ Formation de liaisons aromatiques

Exemple de l'ozone

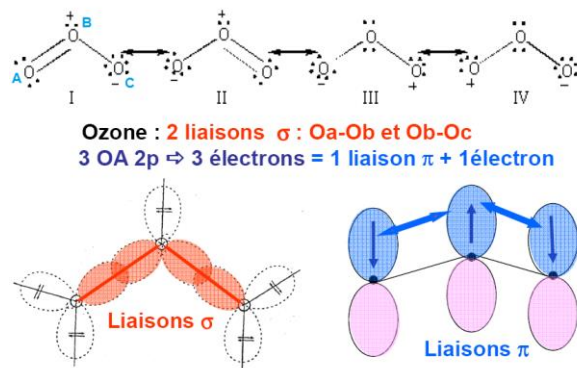
Ozone : O_3 = molécule instable

Les 3 O sont pas identiques → toujours une double liaison + 1 simple liaison

Difficulté de l'écriture : $O-O=O$ ou $O=O-O$ ou molécule en triangle ?

Propriétés de O (6 e- de valence):

- ➔ O est toujours **divalent** (2 liaisons)
- ➔ O⁺ est toujours **trivalent** (3 liaisons)
- ➔ O⁻ est toujours **monovalent** (1 liaison)



5. Règles d'hybridation

➤ Atomes terminaux :

- H n'est **jamais hybridé** (une seule orbitale 1s pas d'orbitales p).
- L'atome (N,O,S,...) a le même état d'hybridation que l'atome C auquel il est lié
 - $>\text{C}=\text{O}$: O est considéré hybridé sp^2
 - $-\text{C}\equiv\text{N}$: N est considéré hybridé sp

➤ Atomes internes non terminaux :

On attribue une **hybridation sp^2** à l'atome porteur d'un **doublet libre** et lié à l'**atome trigonal hybridé sp^2** . Ce qui provoque une délocalisation électronique stabilisante et un maintien de la planéité de la molécule.

Exemple : amides :

La résonnance de l'amide bloque la libre rotation de la liaison C – N.

