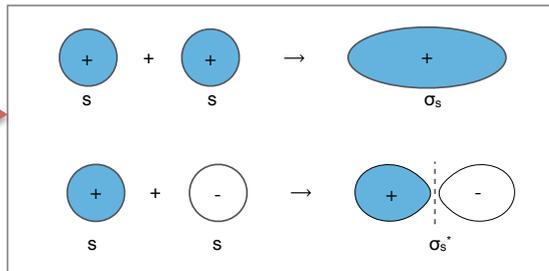


## Les orbitales moléculaires

### Les orbitales moléculaires, recouvrement des orbitales atomiques

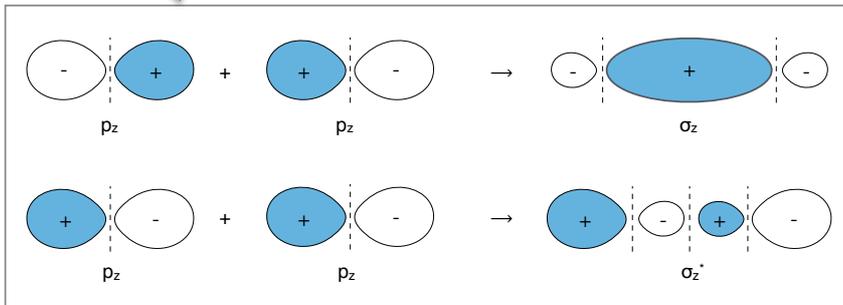
Les orbitales moléculaires (OM) résultent du rapprochement des orbitales atomiques (OA).

Une OM provenant d'un recouvrement selon l'axe (Oz) se nomme  **$\sigma$** .

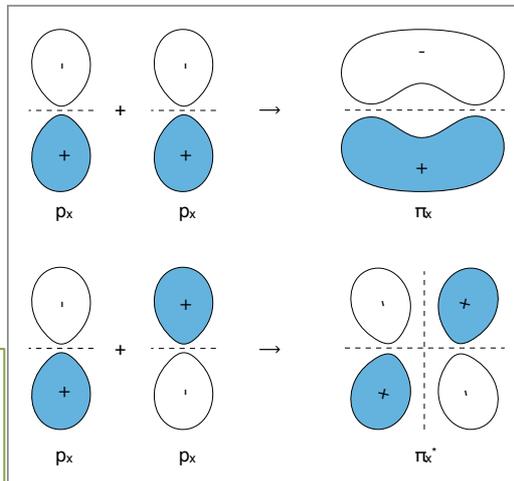


Le recouvrement de 2 lobes d'OA de même signe donne une **OM liante**.

- Si des OA de signes opposés se rapprochent, elles ne se recouvrent pas et donnent une **OM anti-liante**.
- Elles se notent avec un **astérisque (\*)**.

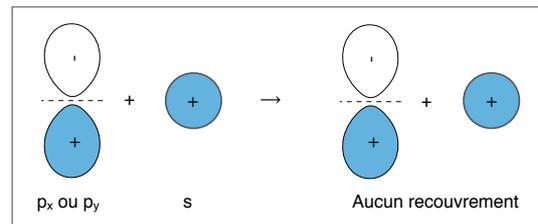
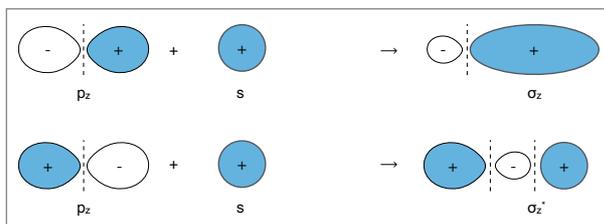


On appelle conventionnellement **(Oz)** l'axe reliant les noyaux des atomes.



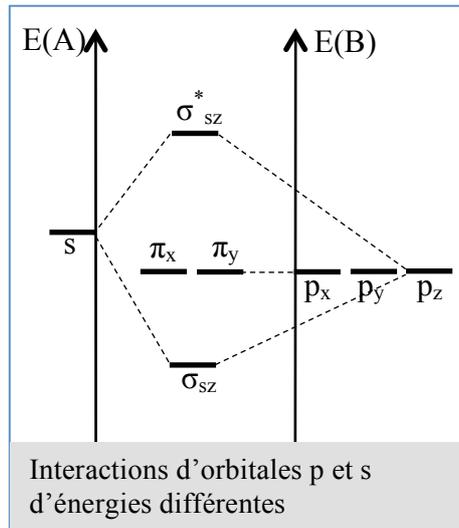
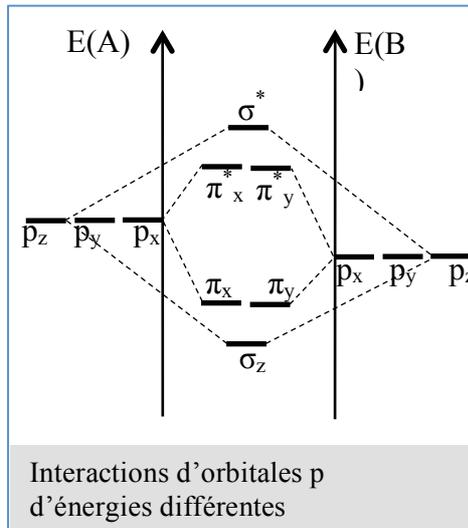
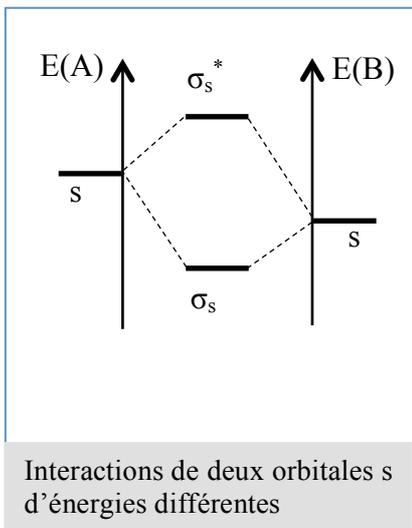
Une OM provenant d'un recouvrement latéral des OA s'appelle  **$\pi$** .

Une seconde paire d'OM identiques  $\pi_y$  et  $\pi_y^*$  se forme à partir des OA  $p_y$ .

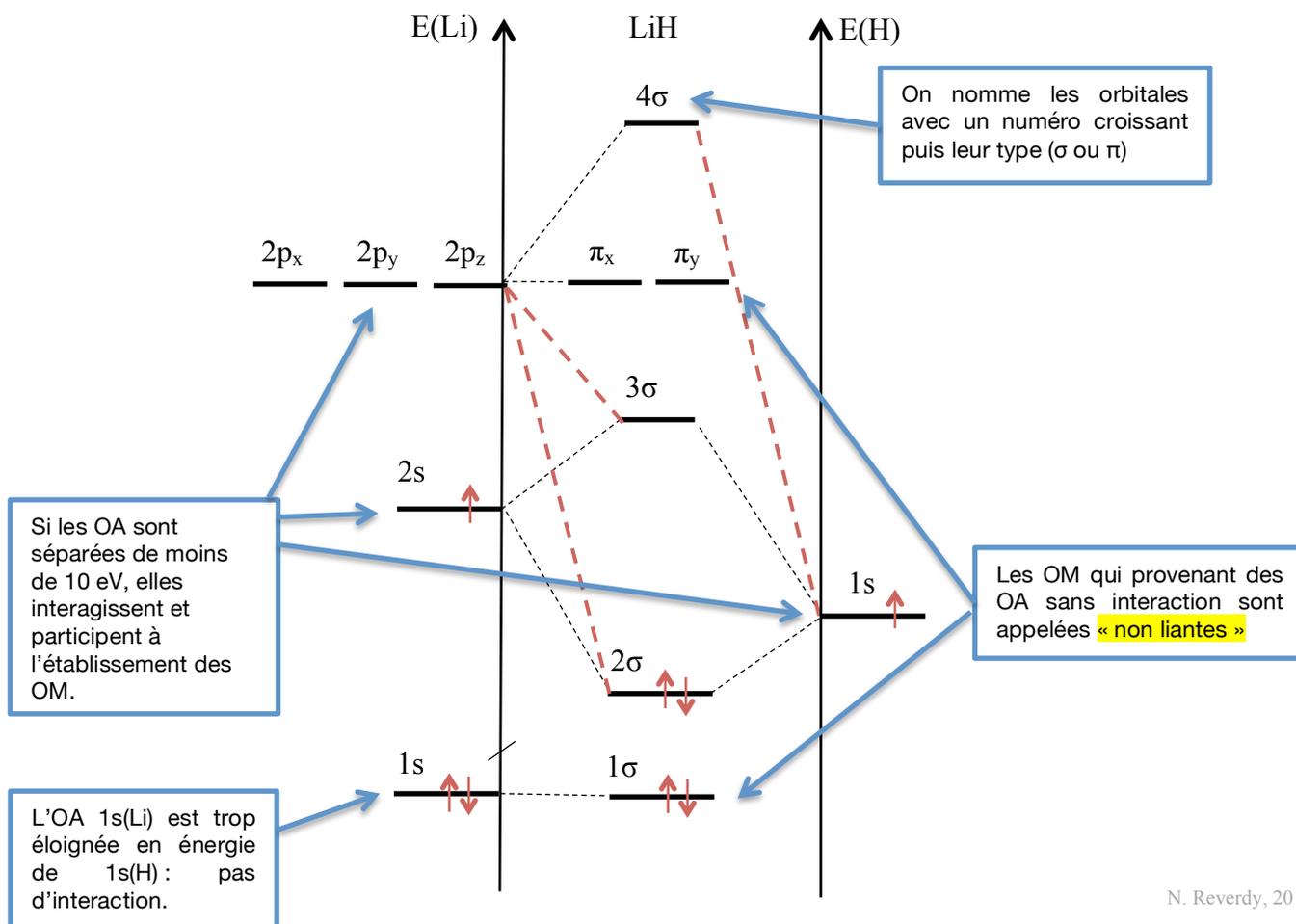


## Molécules de type A-B

- 1- Repérer les interactions « principales », c'est à dire celles des orbitales qui ont des énergies proches. Le nombre d'OM correspond à la somme des OA.

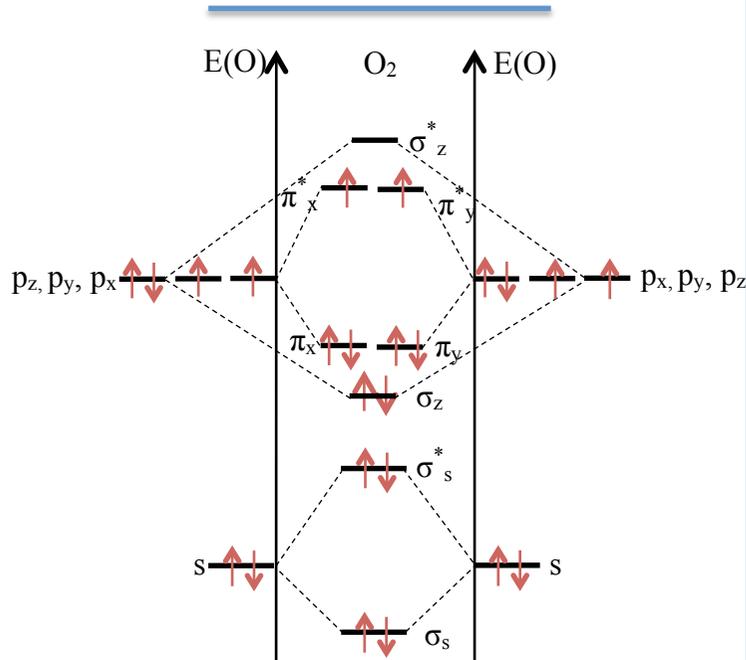


- 2- Repérer les interactions croisées supplémentaires (si écart d'énergie inférieur à 10 eV). Ces interactions supplémentaires n'ajoutent pas d'OM. Les noms des orbites changent.



**Diagrammes décorrélés**

Si l'écart en énergie entre les niveaux ns et np des AO est supérieur à 10 eV, alors les OA s interagissent indépendamment des OA p.

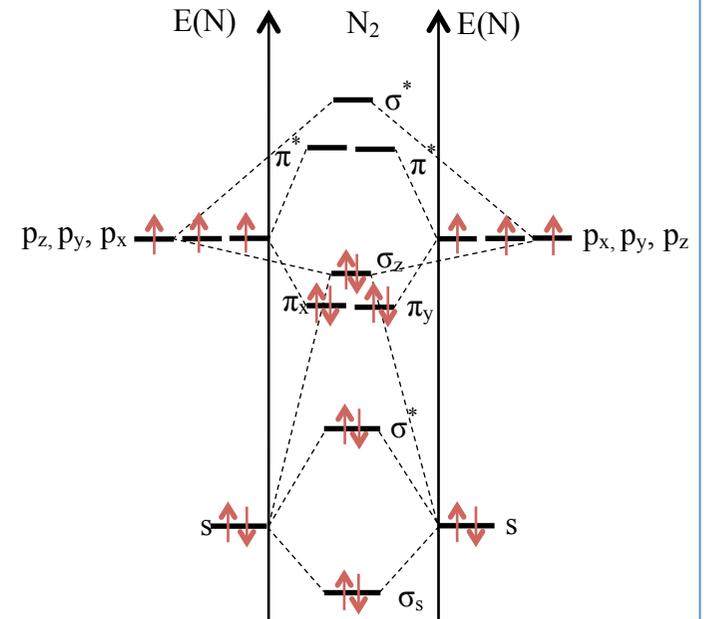


**Remplissage des électrons**

- On détermine le nombre d'électron de valence de chaque atome puis la somme donne le nombre d'électrons à placer sur les OM.  
[Pour  ${}_8\text{O}$ :  $1s^2 2s^2 2p^4$  soit 6 électrons de valence, donc pour  $\text{O}_2$ : 12 électrons].  
[Pour  ${}_7\text{N}$ :  $1s^2 2s^2 2p^3$  soit 5 électrons de valence, donc pour  $\text{N}_2$ : 10 électrons].
- Même remplissage que les cases quantiques: les plus basses d'abord, si plusieurs OM ont la même énergie, on place un électron dans chaque OM avant d'en mettre un second).

**Diagrammes corrélés**

Si l'écart en énergie entre les niveaux ns et np des AO est **inférieur à 10 eV**, alors les orbitales s interagissent avec les orbitales p<sub>z</sub> pour former une OM  $\sigma_z$  situées au-dessus des  $\pi_x$  et  $\pi_y$ .



**Indice de liaison (« nombre » de liaisons):**

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

avec N le nombre d'électrons présents sur les OM liantes et N\* le nombre d'électrons situés sur les OM anti-liantes.

**Magnétisme**

- Si tous les électrons sont appariés la molécule est « **diamagnétique** »,
- S'il reste des électrons célibataires, elle est « **paramagnétique** ».

• Indice de liaison :  $i = \frac{1}{2}(8 - 4) = 2$

• La molécule O<sub>2</sub> est paramagnétique.

• Indice de liaison :

$$i = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$$

• La molécule N<sub>2</sub> est diamagnétique.