

Les Orbitales Moléculaires

Marie-Paule Bassez

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach>

Plan

1. **L'ion H_2^+** 1.1 LCAO 1.2 L'orbitale moléculaire Ψ^+ 1.3 Ψ^-
2. **Diagramme d'énergie moléculaire**
 - 2.1 H_2 2.2 He_2 2.3 Ordre de la liaison 2.4 Règles de construction
3. **Les molécules diatomiques homonucléaires**
 - 3.1 Interaction axiale 2p-2p 3.2 Interaction latérale 2p-2p
 - 3.3 Interaction 2s-2p 3.4 Interaction pz-px
 - 3.5 Diagramme simple des OM de O_2 et F_2
 - 3.6 Interaction 2s-2p et niveaux σ 3.7 Diagramme corrélé des OM
4. **Les molécules diatomiques hétéronucléaires**
 - 4.1 HF 4.2 LiH
5. **Les molécules polyatomiques** 5.1 PCl_5 5.2 C_2H_4 5.3 C_2H_2
6. **Les orbitales moléculaires et les propriétés des molécules A_2**
7. **Représentation des orbitales atomiques et moléculaires**

1. L'ION H_2^+

1.1 LCAO

(Robert Mulliken 1932, américain 1896-1986, Nobel 1966)

Si l'électron est proche du noyau de l'atome A, il utilise l'orbitale atomique $1s_A$ dont la fonction d'onde associée est Ψ_A , quand il est proche de B, il utilise $1s_B$ ou Ψ_B .

La fonction d'onde moléculaire est une combinaison linéaire des deux fonctions d'onde atomiques Ψ_A et Ψ_B correspondant aux orbitales atomiques $1s_A$ et $1s_B$:

$$\Psi^+ = c_A \Psi_A + c_B \Psi_B \quad \text{et} \quad \Psi^- = c_A \Psi_A - c_B \Psi_B$$

Chaque proton joue le même rôle: $c_A = c_B$

$$\Psi^+ = c_A (\Psi_A + \Psi_B) \quad \text{et} \quad \Psi^- = c_A (\Psi_A - \Psi_B)$$

$$\text{O.A. } \Psi_{1s} = 1s = (1/(\pi a_0^3))^{1/2} \cdot \exp(-r/a_0)$$

1.2. L'orbitale moléculaire Ψ^+

La probabilité de trouver l'électron dans l'espace autour des deux protons est: $[\iiint_{\tau} \|\Psi^+\|^2 d\tau] = \int_{\text{espace}} (\Psi^+)^2 \cdot dV = 1$

$$(\Psi^+)^2 = [c_A (\Psi_A + \Psi_B)]^2 = c_A^2 \cdot \Psi_A^2 + c_A^2 \cdot \Psi_B^2 + \mathbf{c_A^2 \cdot 2 \cdot \Psi_A \cdot \Psi_B}$$

qui s'écrit aussi:

$$\Psi^{+2} = [c_A (1s_A + 1s_B)]^2 = c_A^2 (1s_A)^2 + c_A^2 (1s_B)^2 + \mathbf{c_A^2 \cdot 2 \cdot (1s_A)(1s_B)}$$

$\Psi_A^2 = (1s_A)^2 =$ densité de probabilité de présence de l'électron autour de A
 $2 \cdot (1s_A)(1s_B) =$ densité de probabilité de présence entre les noyaux.

$$\begin{aligned} \int_{\tau} \Psi^{+2} \cdot dV = 1 &= \int_{\tau} c_A^2 (\Psi_A + \Psi_B)^2 \cdot dV \\ &= c_A^2 \cdot (\int_{\tau} \Psi_A^2 \cdot dV + \int_{\tau} \Psi_B^2 \cdot dV + \mathbf{2 \int_{\tau} \Psi_A \cdot \Psi_B \cdot dV}) \end{aligned}$$

$$\int_{\tau} \Psi_A^2 \cdot dV = \int_{\tau} \Psi_B^2 \cdot dV = 1$$

car Ψ_A et Ψ_B sont des fonctions d'onde atomiques normalisées

et $\int_{\tau} \Psi_A \cdot \Psi_B \cdot dV = S = \text{intégrale de recouvrement}$ $0 \leq S \leq 1$

+ S est grand, + le recouvrement est fort, + la liaison est forte

Calcul du coefficient de normalisation de la fonction d'onde:

$$c_A^2 [1+1+2S] = 1 \quad \text{d'où: } c_A = 1 / [2(1+S)]^{1/2} \quad \text{et}$$

expression de la fonction d'onde normalisée:

$$\Psi^+ = [1 / [2(1 + S)]^{1/2}] \cdot (\Psi_A + \Psi_B)$$

Il y a accroissement de la densité de la probabilité de présence de l'électron entre les noyaux.

Ψ^+ est la fonction d'onde moléculaire associée à l'orbitale moléculaire de type σ liante: σ_{1s}

Une liaison chimique est créée

1.3. L'orbitale moléculaire Ψ^-

$$(\Psi^-)^2 = [c_A (\Psi_A - \Psi_B)]^2 = c_A^2 \Psi_A^2 + c_A^2 \Psi_B^2 - 2c_A^2 \Psi_A \Psi_B$$

$$(\Psi^-)^2 = [c_A (1s_A - 1s_B)]^2 = c_A^2 (1s_A)^2 + c_A^2 (1s_B)^2 - 2c_A^2 (1s_A)(1s_B)$$

$$c_A = 1 / [2(1-S)]^{1/2} \quad 0 \leq S \leq 1 \text{ et}$$

$$\Psi^- = [1 / [2(1 - S)]^{1/2}] \cdot (\Psi_A - \Psi_B)$$

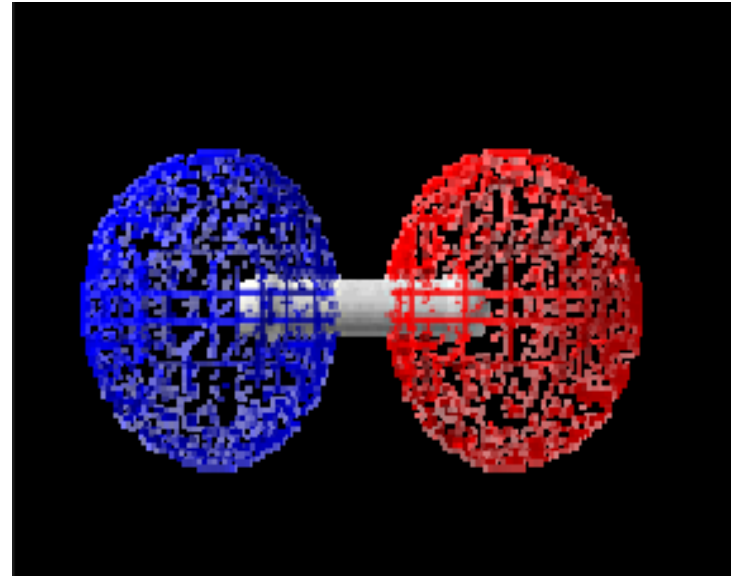
Il y a diminution de la densité de probabilité de présence de l'électron entre les noyaux.

Ψ^- est la fonction d'onde moléculaire associée à l'orbitale moléculaire de type σ antiliante: σ_{1s}^*

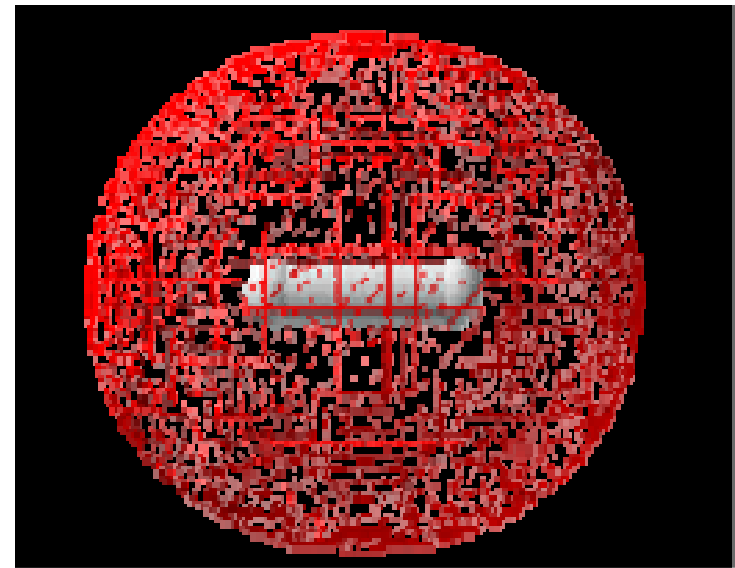
Dans cette orbitale, l'électron ne lie pas les noyaux, mais tend à les éloigner.

Une orbitale liante occupée fait diminuer l'énergie de la molécule.
Une orbitale antiliante occupée augmente l'énergie de la molécule.

orbitale moléculaire antiliante



orbitale moléculaire liante



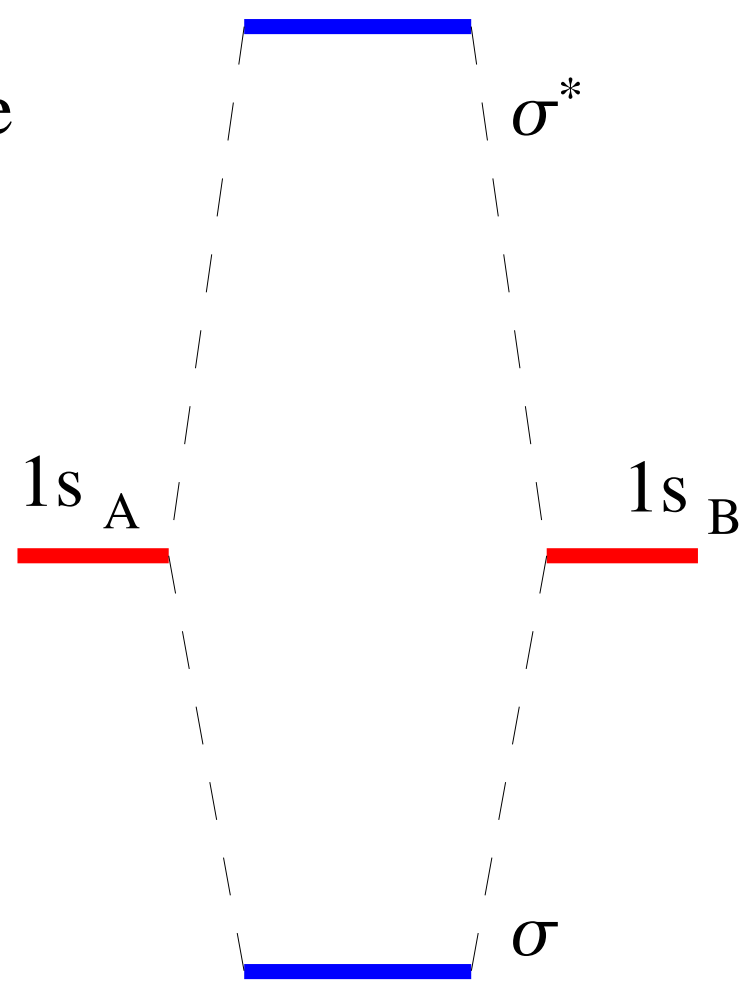
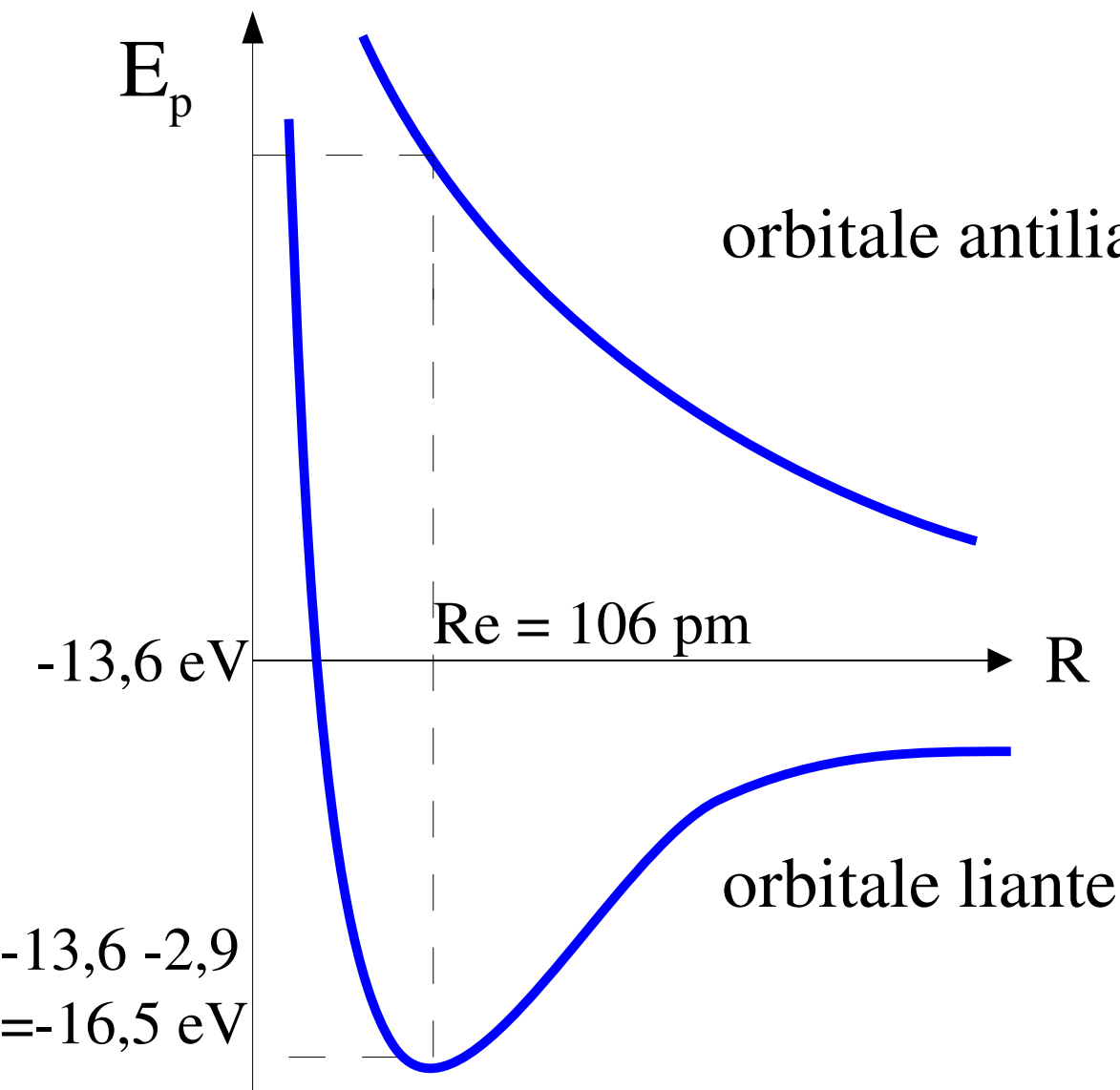


fig. courbe d'énergie potentielle de H_2^+

fig. diagramme d'énergie moléculaire

Rem: Il est parfois noté $-2,9 \text{ eV}$ au lieu de $-16,5 \text{ eV}$ et 0 eV au lieu de $-13,6 \text{ eV}$. Dans ce cas, l'axe des ordonnées est gradué en $E(\text{liaison})$ et non en $E(\text{potentielle})$. Il est mieux de choisir E_p car E_{liaison} est >0 .

2. Diagramme d'énergie moléculaire

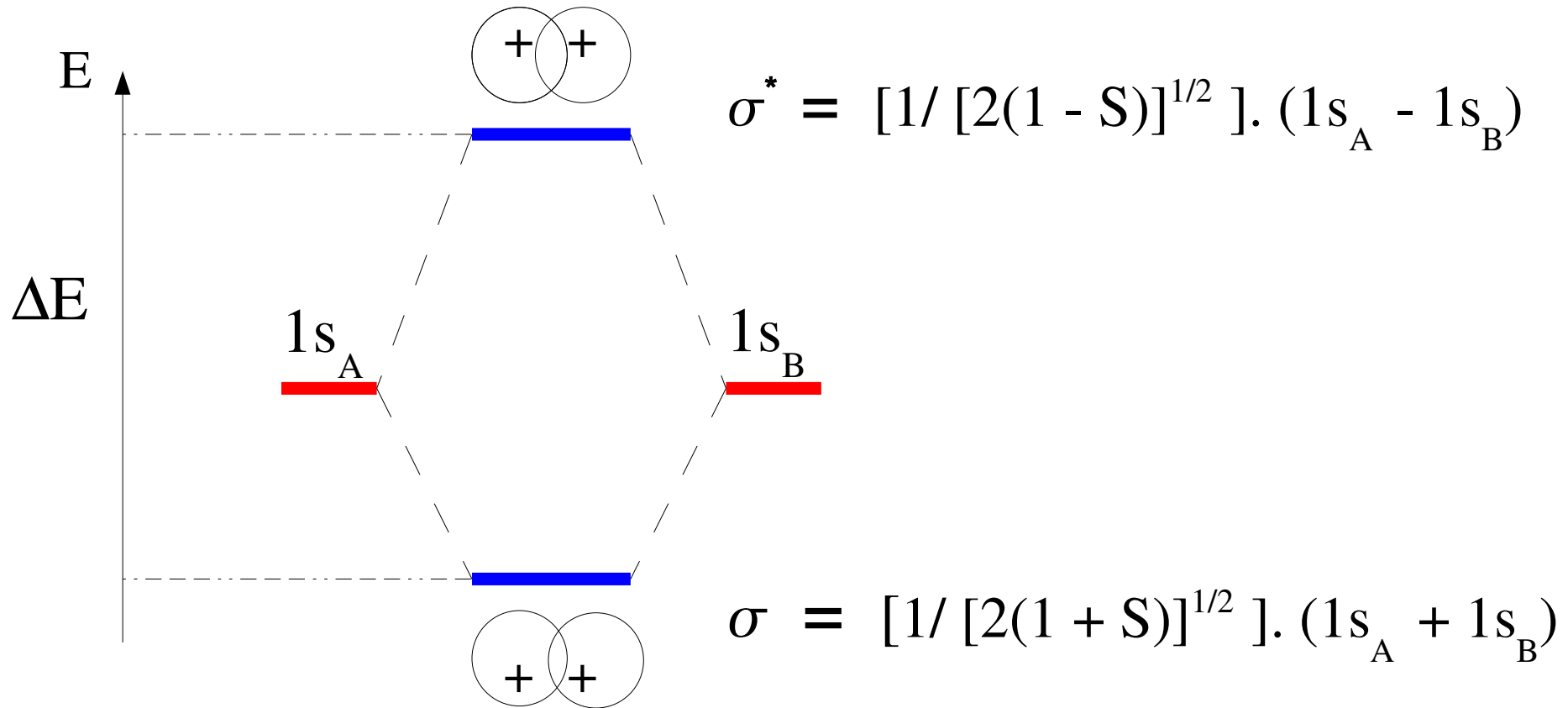


fig. Diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires. (ΔE pour Re)

2.1. H₂

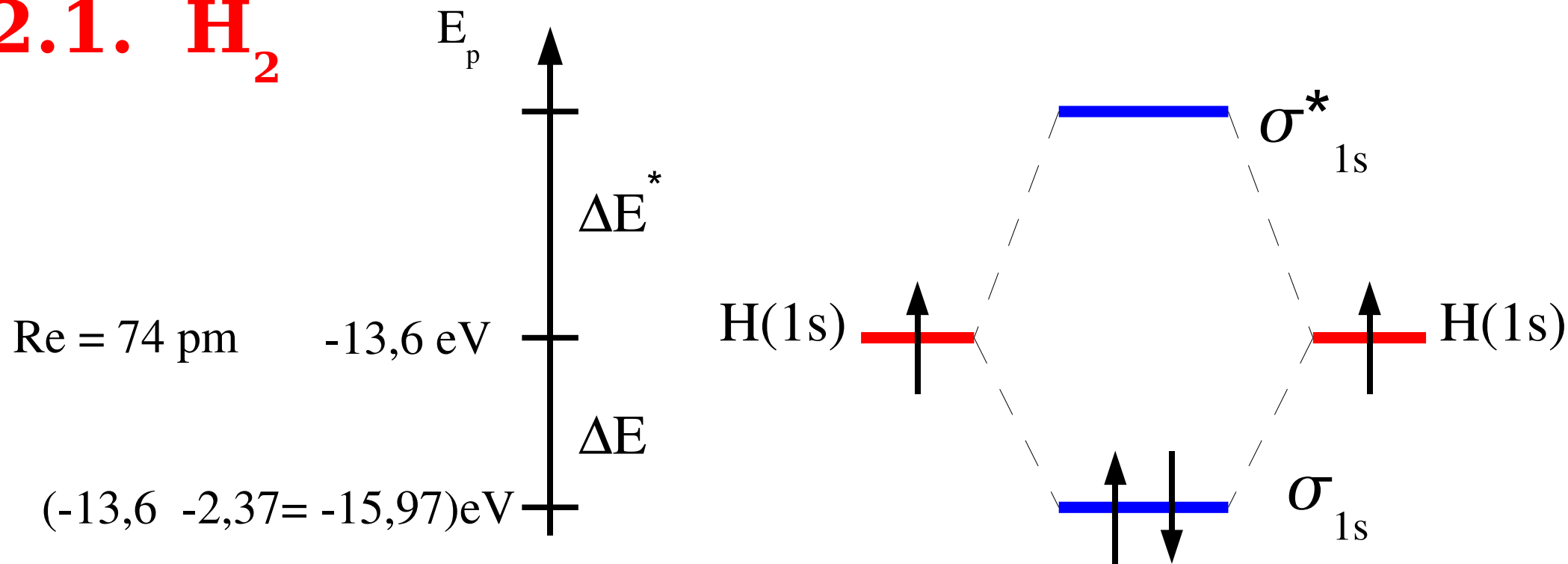


fig. diagramme d'énergie moléculaire de H₂

La configuration électronique stable est obtenue quand les 2 électrons sont dans l'orbitale d'énergie la plus basse. L'énergie électronique totale de la molécule est la somme des énergies des électrons de la molécule: $E = \sum_i n_i E_i$.

$$E = 2 \cdot E(\sigma_{1s}) = 2 \cdot (-15,97) = -31,94 \text{ eV}$$

La molécule H₂ est plus stable que les 2 H séparés car son niveau d'énergie est plus bas. L'énergie de stabilisation ΔE de l'orbitale liante est inférieure, en valeur absolue, à l'énergie de déstabilisation ΔE^* de l'orbitale antiliante.

L'énergie de liaison expérimentale de H_2 ou l'enthalpie standard de la réaction de dissociation de H_2 (cf. chapitre thermochimie) est:

$$D(H_2) = + 4,74 \text{ eV} \quad \text{C'est : } 2E(H) - E(H_2 \text{ à Re})$$

Pour dissocier la molécule H_2 en ses 2 atomes, il faut fournir à la molécule 4,74 eV. Les 2 électrons de la liaison sont à séparer. Ces 2 électrons passent de l'orbitale moléculaire σ_{1s} dans les 2 orbitales atomiques 1s. Le niveau σ_{1s} est à $-4,74 / 2 \text{ eV} = -2,37 \text{ eV}$ en dessous du niveau $-13,6 \text{ eV}$ qui est l'énergie de l'orbitale 1s.

L'énergie totale $E(H_2 \text{ à Re})$ est :

$$E(H_2 \text{ à Re}) = 2E(H) - 4,74 = -2 \times 13,6 - 4,74 = - 31,94 \text{ eV}$$

Rem: L'énergie expérimentale de liaison de H_2^+ est: $+ 2,9 \text{ eV}$.

2.2. He₂

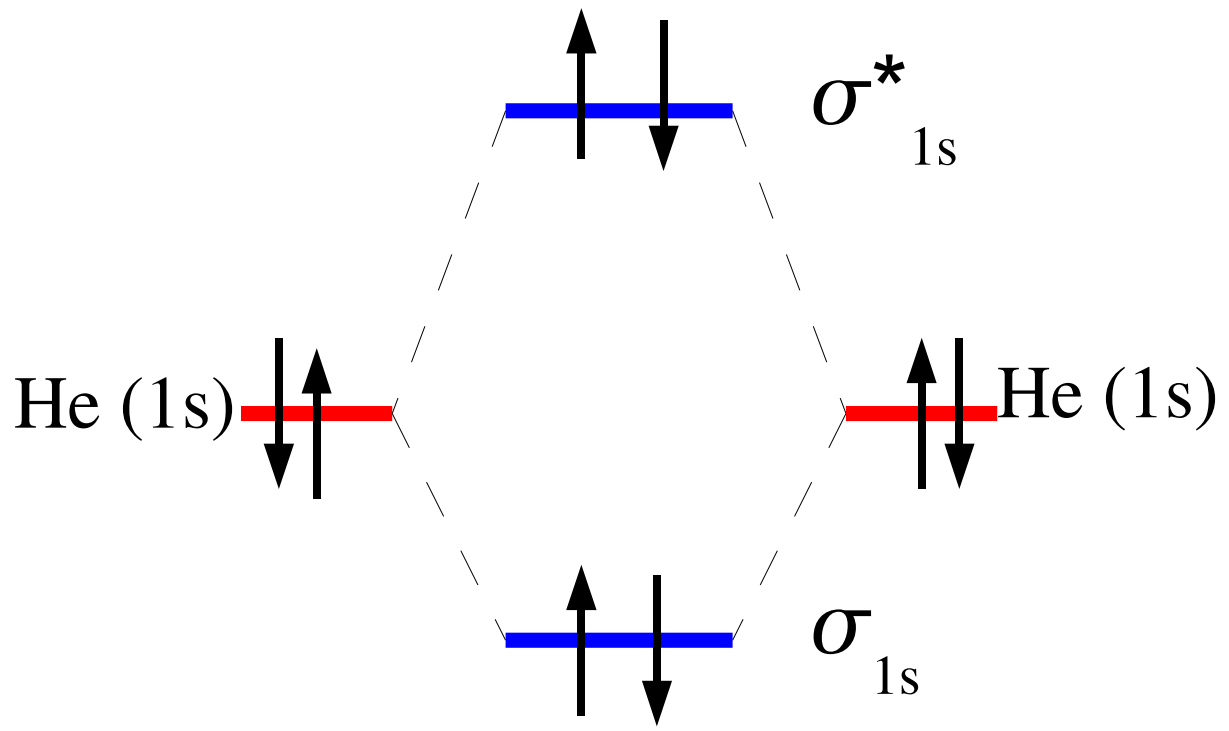


fig. He₂

2 électrons liants et 2 électrons antiliants.

La construction des OM de He₂ ne donne aucun gain de stabilité.

He₂ est instable.

2.3 Ordre de liaison

$$\text{O.L.} = (\text{Nbre } e^- \text{ liants} - \text{Nbre } e^- \text{ antiliants}) / 2$$

$$\text{O.L. (He}_2\text{)} = 0$$

Une liaison existe si l'ordre de liaison est $\neq 0$
Plus l'ordre est élevé, plus la liaison est stable.

$$\text{O.L. (H}_2\text{)} = 1$$

$$\text{O.L. (H}_2^+\text{)} = 0,5$$

2.4. Règles de construction des diagrammes d'orbitales moléculaires.

1. Les O.A. qui interagissent ont des énergies comparables.
2. Les O.A. qui interagissent conduisent à un recouvrement maximum.
3. Le nombre d'O.M. formé est toujours égal au nombre d'O.A. qui interagissent.
4. La déstabilisation d'une O.M. antiliante est supérieure à la stabilisation de l'O.M. liante associée.
5. La position relative des O.M. dépend des énergies des O.A. de départ.

3. Les molécules diatomiques homonucléaires

Pour les atomes des 2ème et 3ème périodes.

On considère que les **OA des couches internes** complètes (core orbitals) ne se recouvrent pas avec les OA des autres atomes. Elles ne contribuent pas ou très peu à la formation des OM. Elles sont **non liantes**.

Les OM sont formées par combinaison des OA des électrons externes.

Rappel: Les orbitales p pour lesquelles $m_l=0$ sont appelées p_z . La fonction d'onde est nulle sur tout le plan xy. Le plan xy est le plan nodal. Dans chaque lobe de l'OA est inscrit le signe de la fonction d'onde.

Il existe 2 **critères de combinaison**:

critère d'énergie

Les OA d'énergie très éloignées ne se combinent pas. En général, les énergies des OA combinées diffèrent de moins de 10 eV.

critère de symétrie

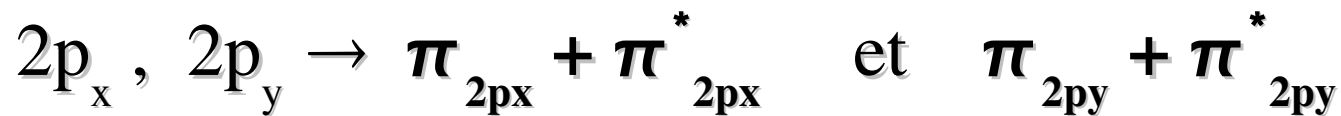
Le recouvrement S est nul entre des OA de types de symétrie différents. Leur combinaison ne conduit à aucune liaison quelle que soit R.

Le recouvrement est nul entre:

une OA s d'un atome et une OA p_x ou p_y de l'autre atome

une OA p_x d'un atome et une OA p_y ou p_z de l'autre atome

une OA p_y d'un atome et une OA p_x ou p_z de l'autre atome



3.1. Interaction axiale 2p-2p

recouvrement σ

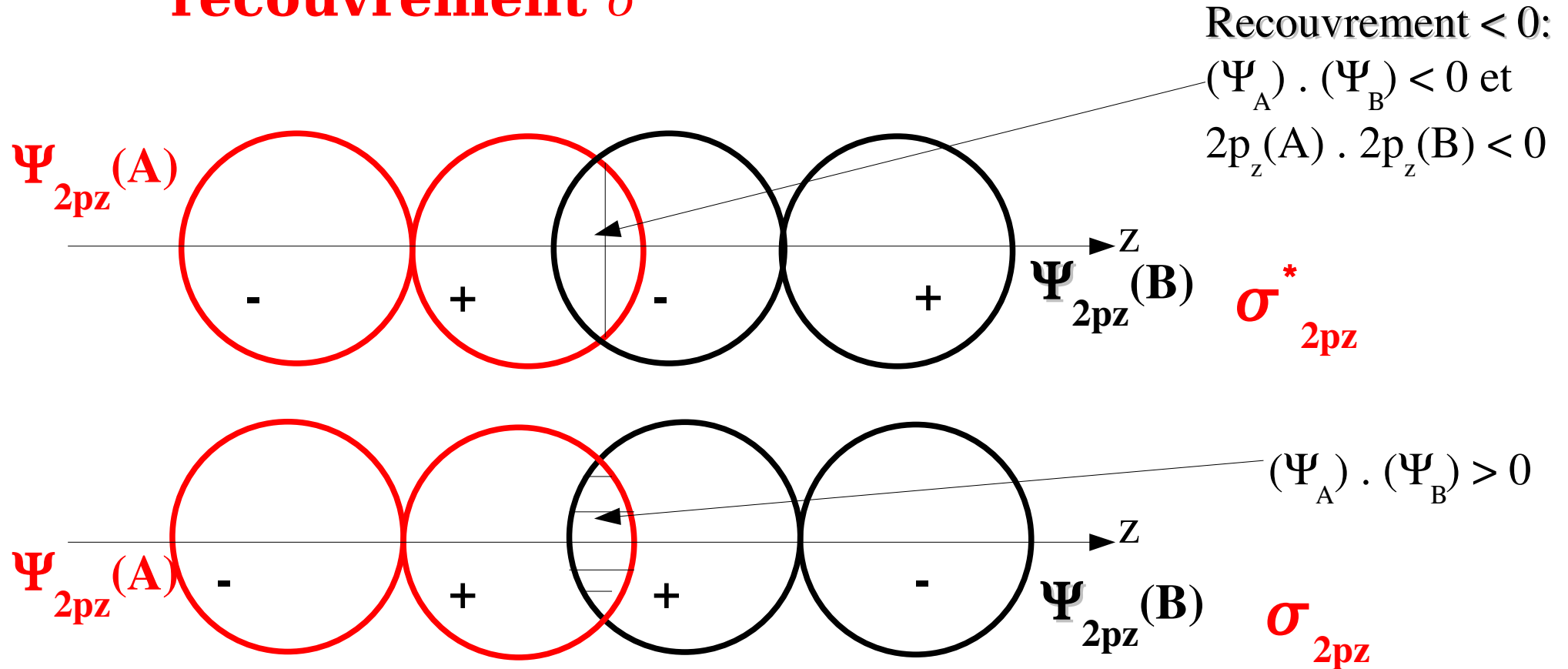
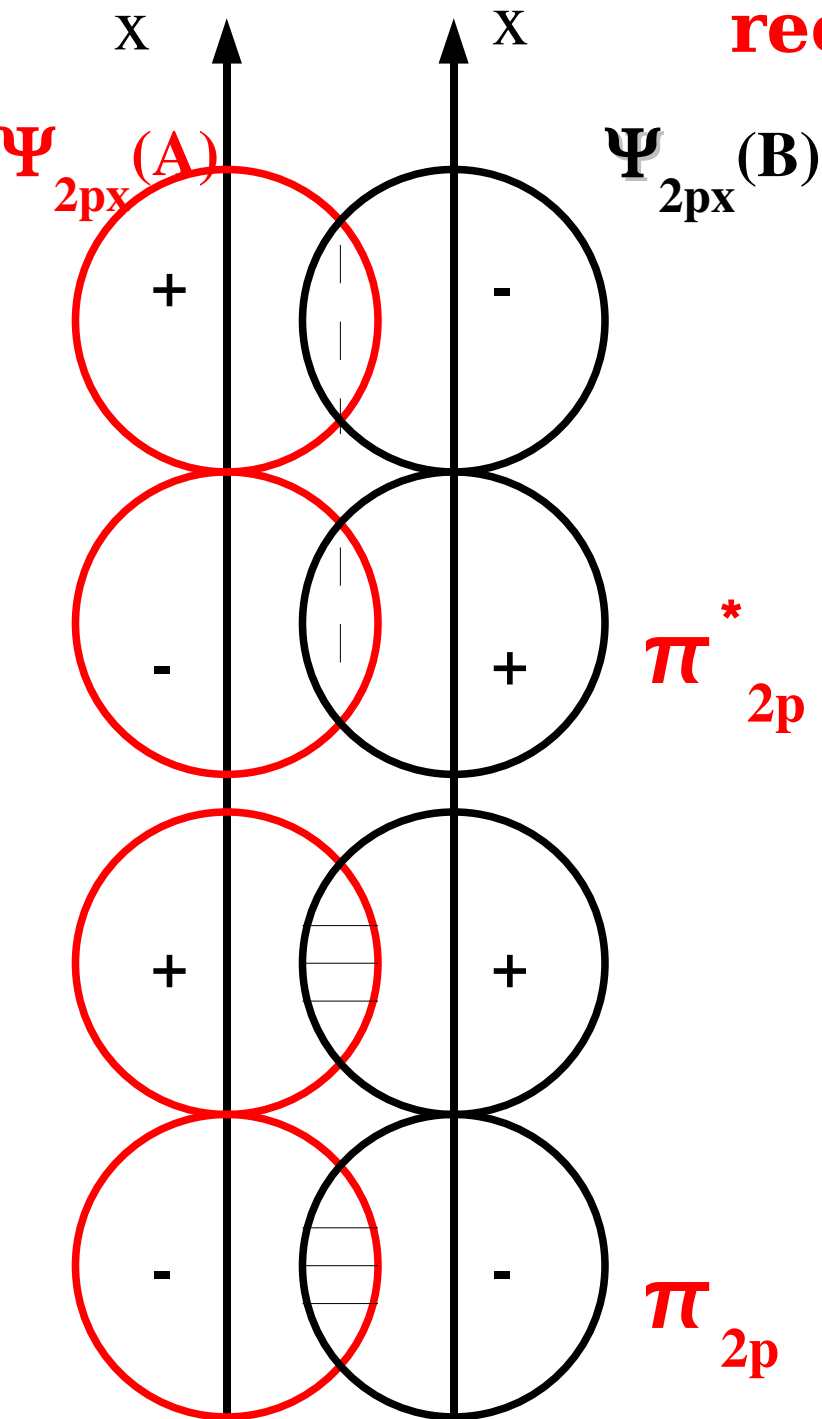


fig. Interférence des OA ($2p_z$) (représentées schématiquement) de 2 atomes pour former une OM liante et une OM antiliante par recouvrement axial

Les OA $2p_z$ sont le long de l'axe internucléaire z , et forment des OM σ_{2pz} et σ_{2pz}^* de symétrie axiale.

3.2. Interaction latérale 2p-2p



recouvrement π

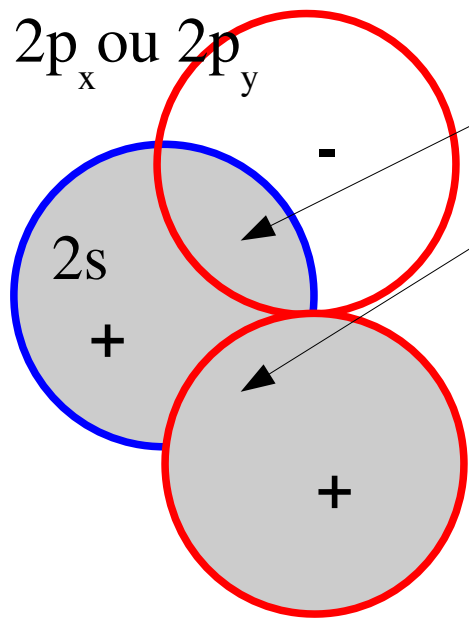
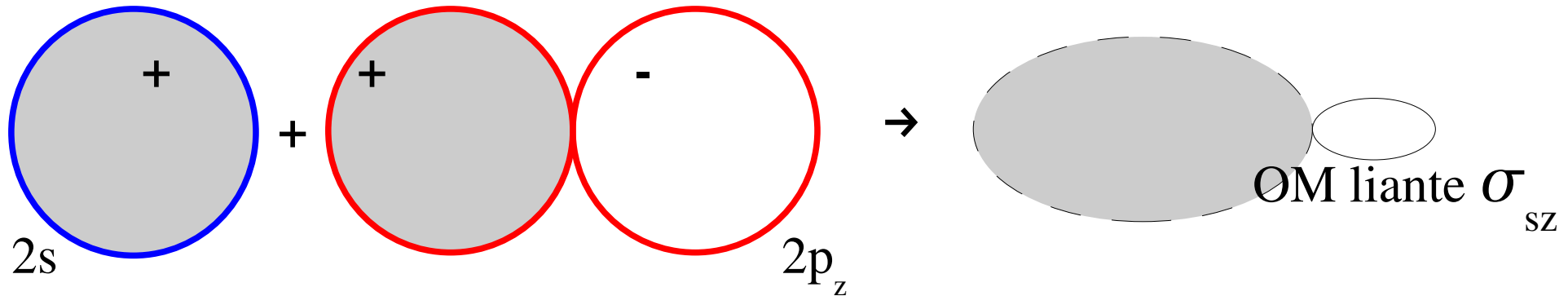
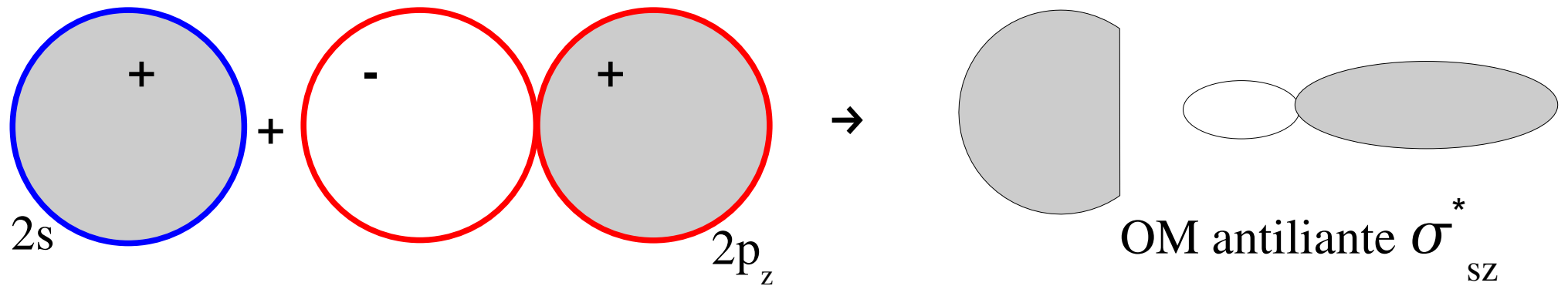
fig. Formation des OM π_{2p} liante et π_{2p}^* antiliante par recouvrement latéral des O.A. représentées par leurs fonctions d'onde Ψ_{2px} selon x.

Il y a de même formation des OM π_{2p} liante et π_{2p}^* antiliante par recouvrement latéral des O.A. représentées par leurs fonctions d'onde Ψ_{2py} selon y.

Il y a dégénérescence

des OM π_{2p} : π_{2px} et π_{2py}
 et des OM π_{2p}^* : π_{2px}^* et π_{2py}^*

3.3. Interaction $2s - 2p_z$ recouvrement σ



Recouvrement < 0 : $(\Psi_A) \cdot (\Psi_B) < 0$ et $2s(A) \cdot 2p_x(B) < 0$

Recouvrement > 0 : $(\Psi_A) \cdot (\Psi_B) > 0$ et $2s(A) \cdot 2p_x(B) > 0$

Pas de liaison avec les OA $2p_x$ et $2p_y$, car il existe une interférence destructive qui compense une interférence constructive. Le recouvrement est nul entre une OA s et une OA p_x ou p_y

3.4 Interaction $2p_z$ - $2p_x$

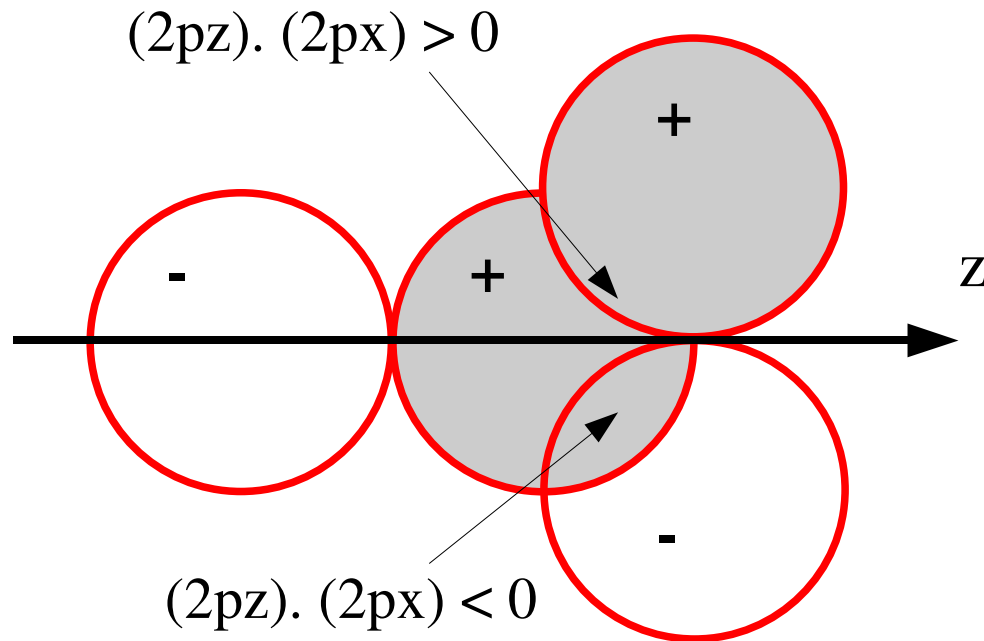
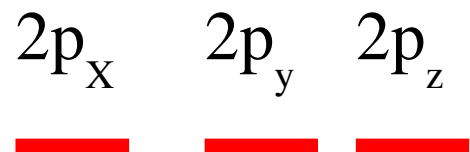


Fig. Recouvrement $\int \Psi_A \cdot \Psi_B \cdot dV = S$, nul entre une OA p_z et une OA p_x

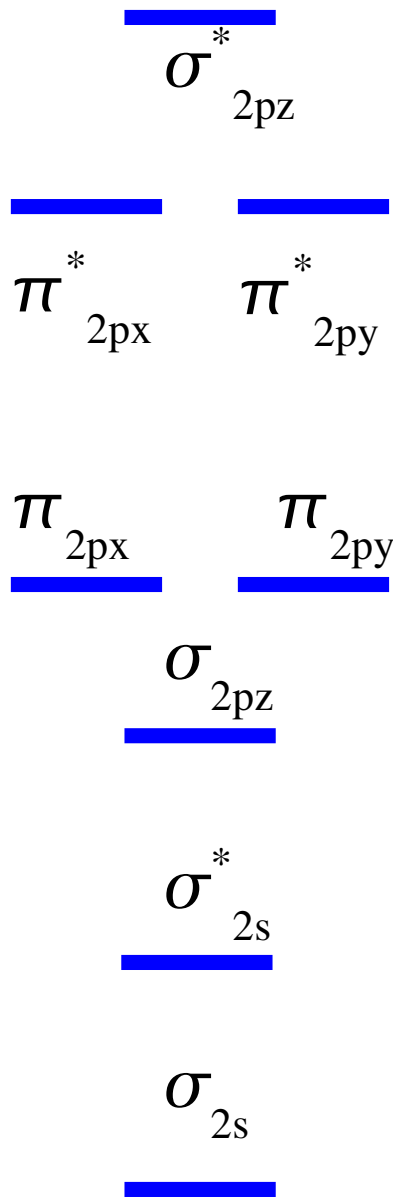
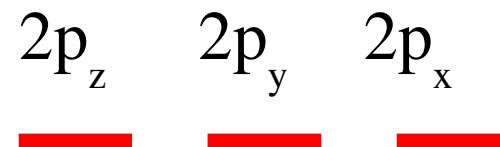
3.5. Diagramme simple des OM de O_2 et F_2

OM de la molécule A_2

OA de l'atome A



OA du 2ème atome A



3.6. Interaction 2s-2p et niveaux σ

Quand les OA ont des énergies voisines, l'interaction 2s-2p_z perturbe les énergies des OM. Les 4 OA: 2s(A) 2s(A') 2p_z(A) et 2p_z(A') interagissent.

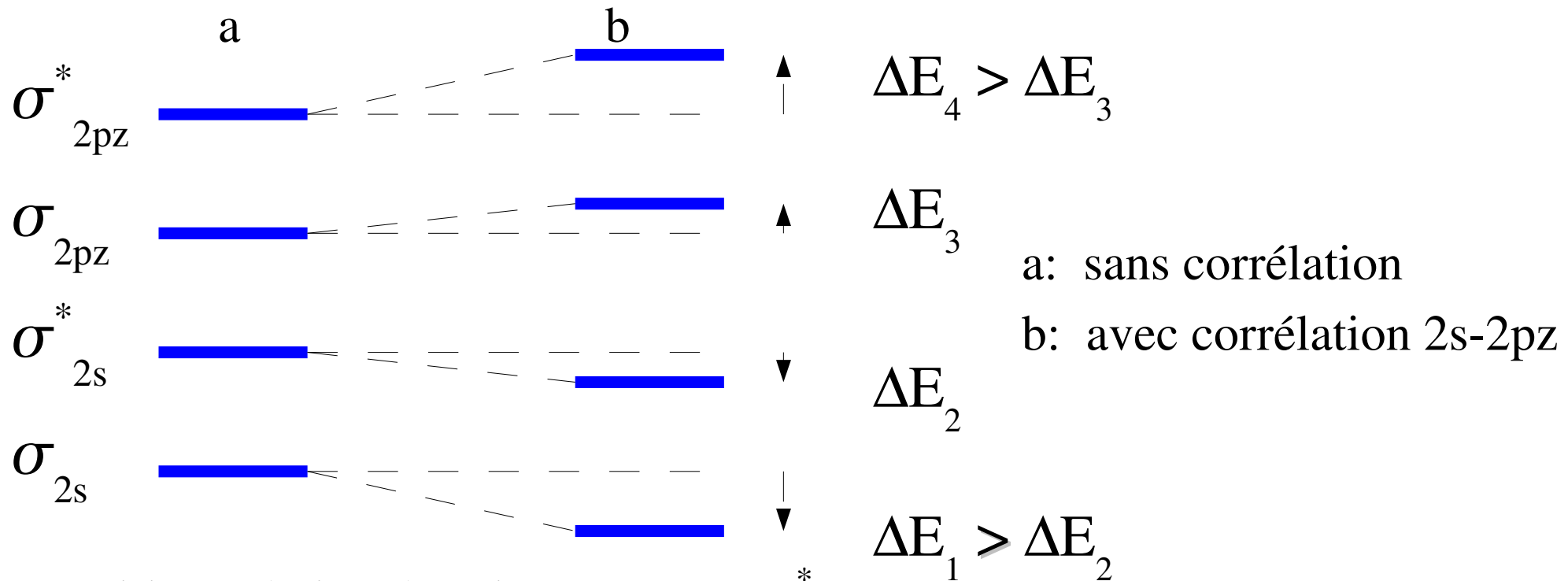


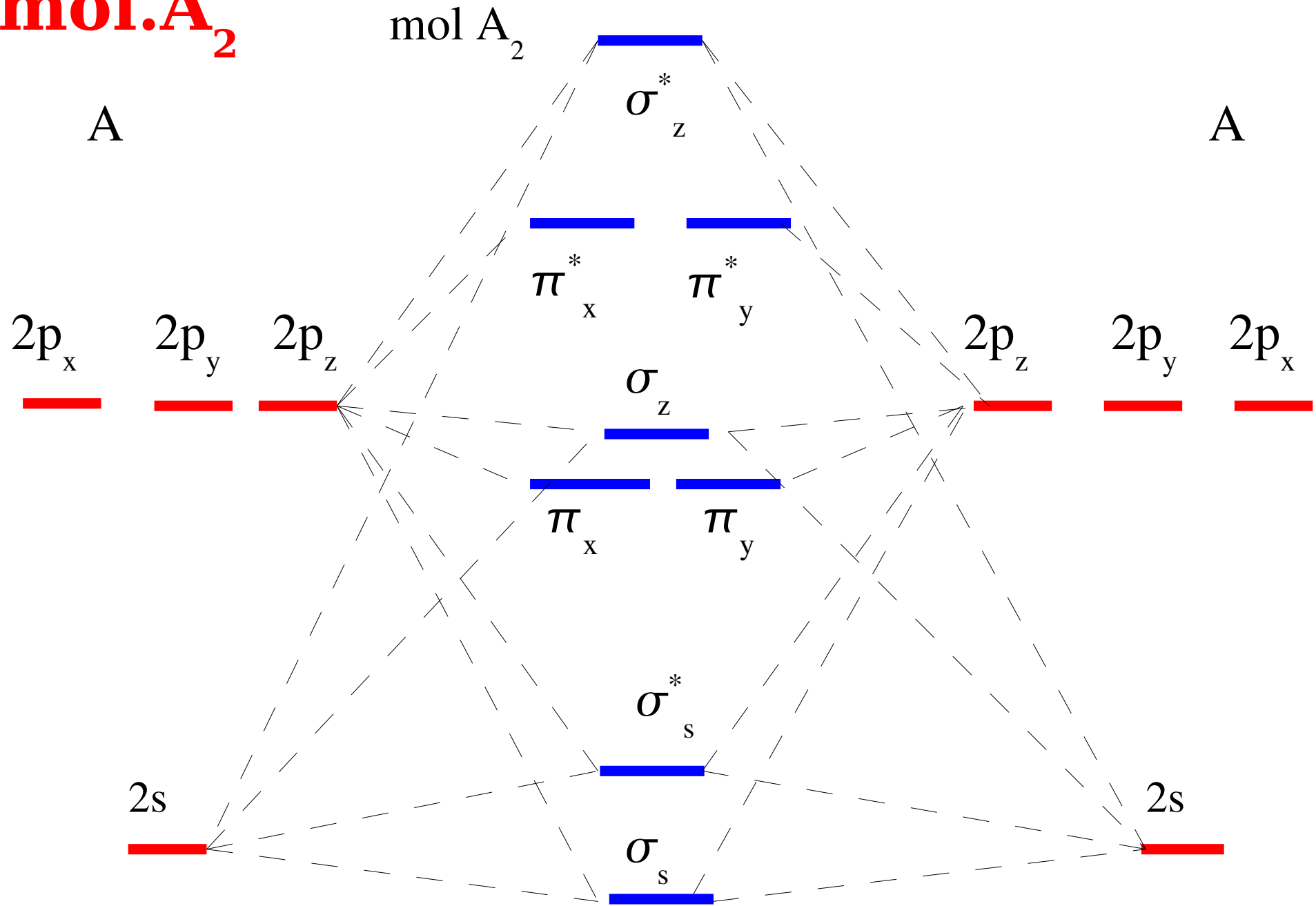
fig. Position relative des niveaux σ et σ^* .

Chaque niveau subit une variation ΔE_i telle que $\sum \Delta E_i = 0$

σ_s et σ_s^* sont stabilisés ($E \downarrow$); σ_z et σ_z^* sont déstabilisés ($E \uparrow$)

\Rightarrow inversion des niveaux σ_z et (π_x ; π_y).

3.7. Diagramme corrélé des OM des mol.A₂



4. Les molécules diatomiques hétéronucléaires

$$\Psi = c_A \cdot \Psi_A + c_B \cdot \Psi_B$$

c_A et c_B : coefficients des fonctions d'onde atomiques Ψ_A et Ψ_B .

[La proportion de l'orbitale A dans la liaison est $|c_A|^2$]

Liaison ionique pure : soit $c_A = 0$ ou $c_B = 0$

$A^+ B^-$: $c_A = 0$; $c_B = 1$

Liaison covalente polaire ou polarisée : $c_A \neq c_B$

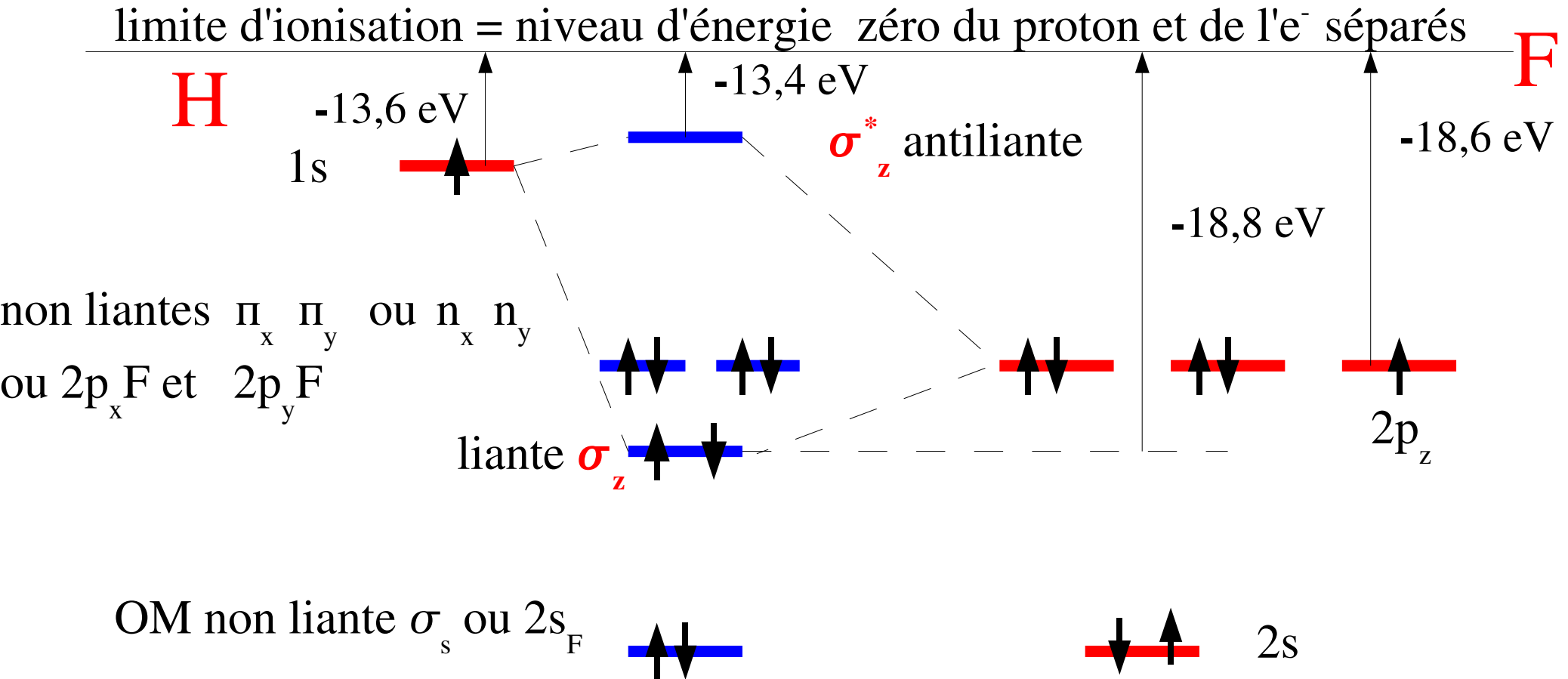
4.1. Fluorure d'hydrogène HF ($H^{\delta+}-F^{\delta-}$)

H: $1s^1$ (E (OA 1s) = - 13,6 eV)

F: $2s^2$ (~ - 40 eV) $2p^5$ (- 18,6 eV)

8 électrons de valence

Les niveaux d'énergie atomiques H (1s) et F (2p) sont voisins \rightarrow ils se combinent



Critère d'énergie: seules les OA $1s$ (H) et $2p_z$ (F) se combinent.

$$\sigma(\text{HF}) = a \cdot 1s(\text{H}) + b \cdot 2p_z(\text{F}) \quad \text{et} \quad \sigma^*(\text{HF}) = a \cdot 1s(\text{H}) - b \cdot 2p_z(\text{F})$$

L'OA $2s$ F ne se combine pas avec $1s$ H car les énergies sont trop éloignées.

Critère de symétrie: les autres OA de valence $2p_x$ F, $2p_y$ F ne se combinent pas avec $1s$ H. Elles sont non liantes: n_x n_y ou π_x π_y

La configuration électronique de HF s'écrit:



$$\Psi = c_A \cdot \Psi_A + c_B \cdot \Psi_B = c_A 1s(\text{H}) + c_B 2p_z(\text{F}) \quad c_B > c_A$$

L'OA $2p_z$ (F) de plus faible énergie contribue majoritairement à l'OM liante.

$$\Psi = 0,36 1s(\text{H}) + 0,83 2p_z(\text{F}) \quad \text{Jean-Louis Rivail 94}$$

0,45	0,83	Paul Arnaud et al.
------	------	--------------------

0,33	0,94	Peter Atkins 98
------	------	-----------------

0,19	0,98	Peter Atkins 00
------	------	-----------------

$c_F > c_H$ **L'orbitale moléculaire liante ressemble toujours plus à la plus basse des orbitales atomiques**

Les électrons de liaison sont plus près du F que de H

La liaison covalente HF est polarisée.

Il existe un moment dipolaire orienté de H vers F: $\mu = 1,82 \text{ D}$

La liaison est fortement polarisée.

$$R_e = 92 \text{ pm} \quad D = E_{\text{liais}} = \Delta_{\text{dis}} H^0 = 6,12 \text{ eV}$$

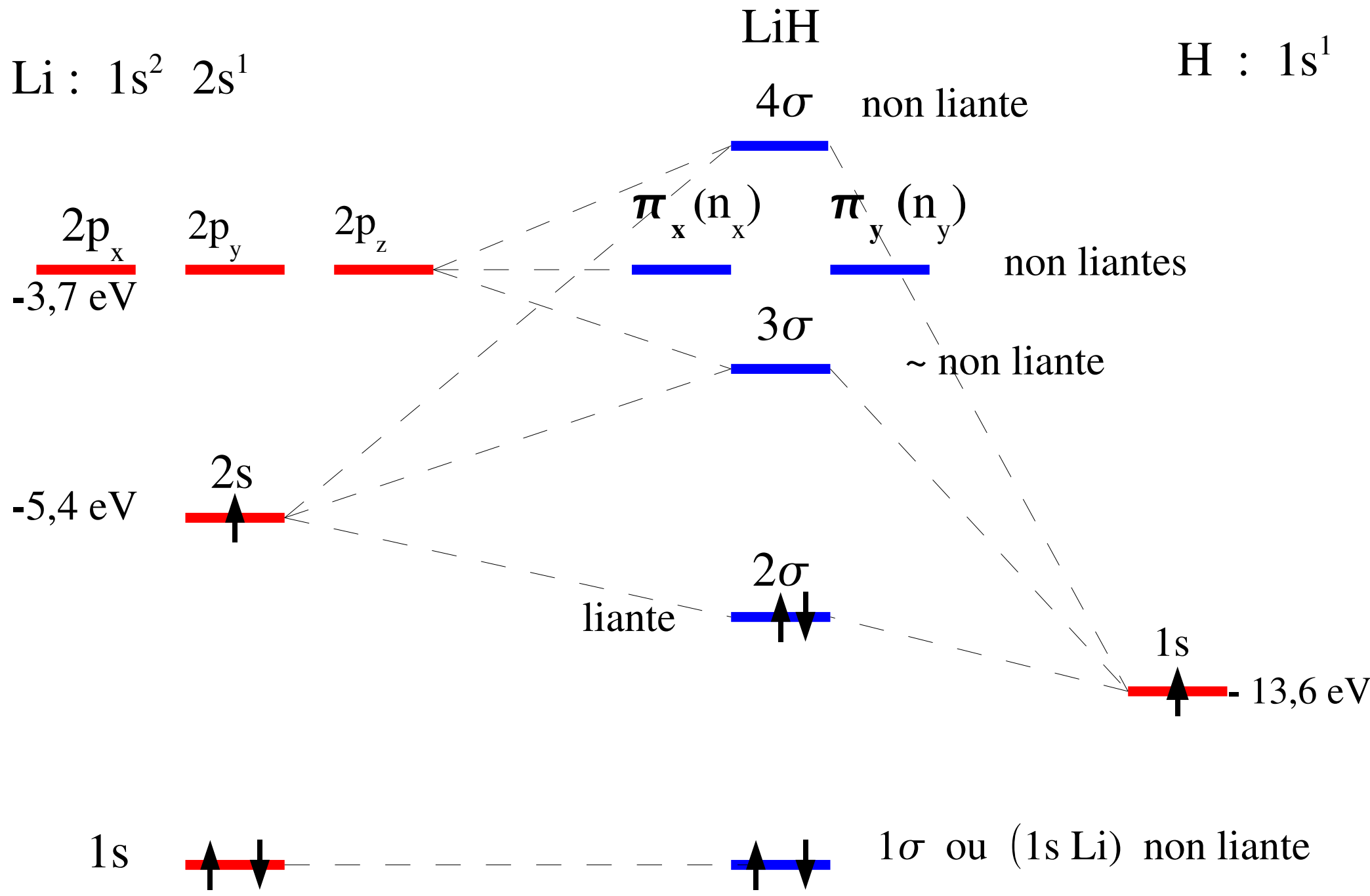
Dans le modèle ondulatoire, la polarisation est liée à la différence entre les énergies des orbitales atomiques. Elle est observée dans la **valeur du coefficient appliqué à la fonction d'onde atomique qui contribue le plus à la construction de l'O.M.**

Dans la théorie de l'électronégativité, c'est la différence d'électronégativité qui explique la polarisation d'une liaison.

4.2 Hydrure de lithium ($\text{Li}^{\delta+} - \text{H}^{\delta-}$)

Li : $1s^2 2s^1$

H : $1s^1$



Fonctions d'onde moléculaire

- Les **6 O.A.** 1s, 2s, 2p de Li et 1s de H, forment **6 O.M.**
- D'après le critère d'énergie les OA 1s (Li) et 1s (H) ne se combinent pas car $E(1s \text{ Li}) \lll E(1s \text{ H})$.

L'O.A. 1s (Li) correspond à l'O.M. non liante de symétrie σ , 1σ :

$$\Psi(1\sigma) = \Psi(1s\text{Li})$$

- D'après le critère de symétrie, les O.A. $2p_x$ et $2p_y$ du Li constituent un niveau π non liant dans la molécule LiH (ne se combinent pas avec 1s(H)):

$$\Psi(\pi_x) = \Psi(2p_x \text{ Li}) \text{ et } \Psi(\pi_y) = \Psi(2p_y \text{ Li})$$

- Les O.A. **$2s(\text{Li})$, $2p_z(\text{Li})$ et $1s(\text{H})$** se combinent pour former **3 O.M.** :

$$\Psi(2\sigma) \Psi(3\sigma) \text{ et } \Psi(4\sigma).$$

O.M. $\Psi(2\sigma)$ et hybridation

$$\Psi(2\sigma) = a 2s(\text{Li}) + b 2p_z(\text{Li}) + c 1s(\text{H})$$

$$\Psi(2\sigma) = 0,323 (\text{Li } 2s) + 0,231 (\text{Li}2p) + 0,685 (\text{H}1s) \quad (\text{R. Chang})$$

$$0,3 \qquad 0,15 \qquad 0,8 \qquad (\text{P. Chaquin 2000})$$

$$a > 0 \qquad b > 0 \qquad c > 0 \qquad (\text{C. Millot 2000})$$

$\Psi(2\sigma)$ a un caractère très liant.

Le coefficient de (Li 2p) n'est pas négligeable,

On peut considérer que (LiH) est une superposition d'une O.A. H1s et d'une O. A. hybride de Li:

$$\tilde{O}(\text{LiH}) = 0,397 (\text{Li hybride}) + 0,685 (\text{H } 1s)$$

Toutefois:

la notion d'hybridation n'est pas nécessaire pour construire les O.M.

Polarisation

Le coefficient de (1s H) est très élevé : 0,8 0,7.

La participation à σ des O.A. de Li est faible, celle de 1s de H est prépondérante.

Ceci est en accord avec la théorie de l'électronégativité:

$$\chi(\text{H}) = 2,1 > \chi(\text{Li}) = 1,0 \quad (\text{Pauling})$$

Les électrons sont essentiellement localisés sur H;

La liaison est polarisée: $(+) \text{Li} \text{---} \text{H}(-)$

Rem. $\chi(\text{F}) = 4,0 > \chi(\text{H}) = 2,1$

dans HF: $c(\text{F}) > c(\text{H}) \Rightarrow$ les électrons sont localisés sur F.

la polarisation est dans le sens: $(+) \text{H} \text{---} \text{F}(-)$

$$[\Psi(3\sigma) = a' 2s(\text{Li}) + b' 2p_z(\text{Li}) + c' 1s(\text{H})$$

$$a' > 0 \quad b' < 0 \quad c' > 0$$

plus ou moins non liante

$$\Psi(4\sigma) = a'' 2s(\text{Li}) + b'' 2p_z(\text{Li}) + c'' 1s(\text{H})$$

$$a'' > 0 \quad b'' > 0 \quad c'' < 0$$

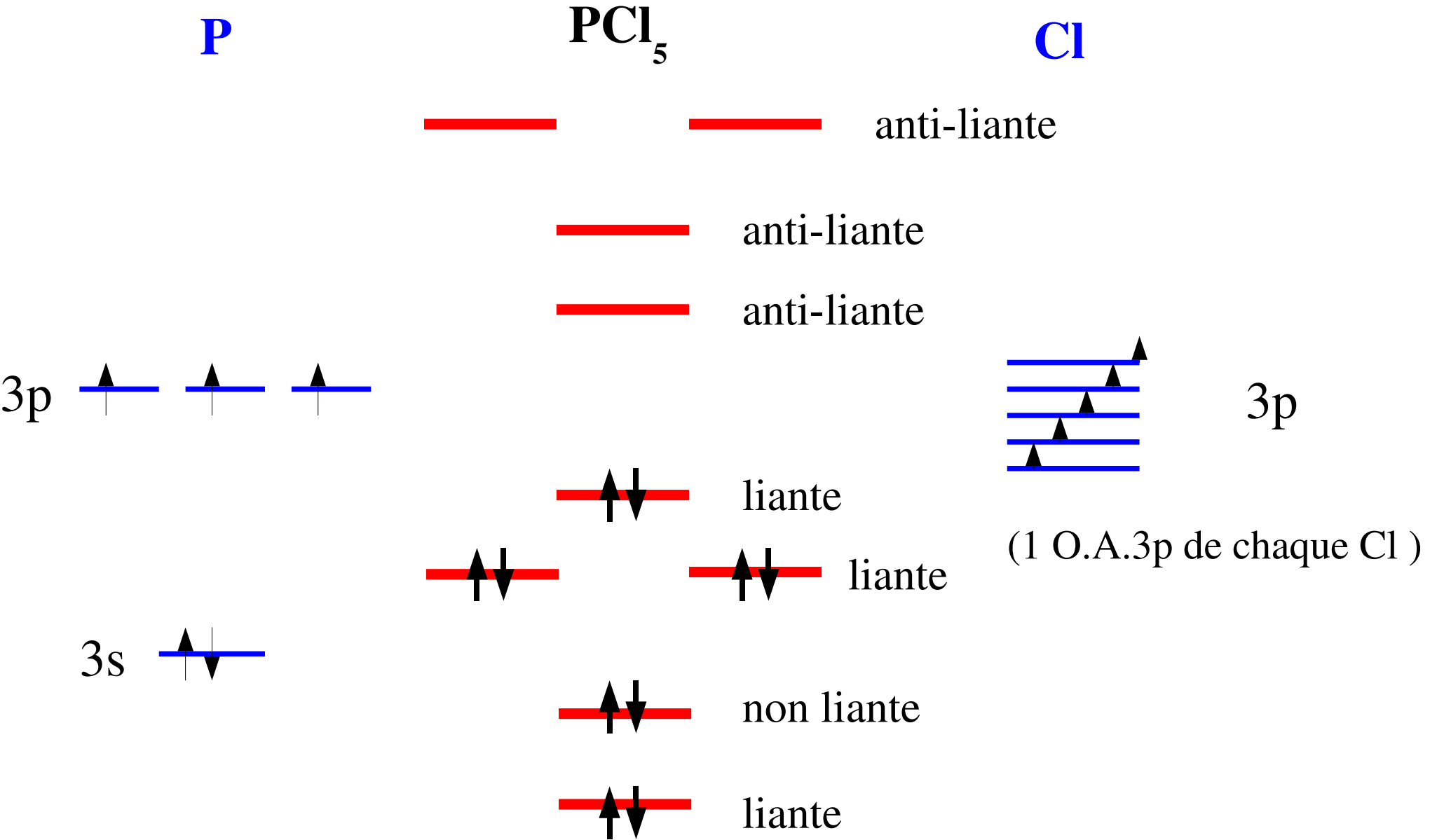
nettement non liante]

5. Les Molécules Polyatomiques

5.1 PCl_5

hypervalence et O.M.

(SF_6)



5 liaisons de PCl_5 : 4 O.M. liantes + 1 O.M. non liante

⇒ **les orbitales 3d du P n'interviennent pas.**

Théorie de Lewis: composé hypervalent

Théorie de l'hybridation: hybridation sp^3d de l'atome central.
Chaque O.A. de l'atome central participe à la formation d'une liaison.

Théorie des O.M. : explique l'hypervalence en construisant des O.M. avec des O.A. de tous les atomes.

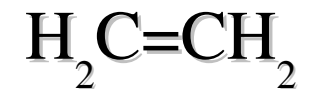
5.2 L'éthylène C_2H_4 Séparation σ et π

Le **squelette σ** est construit, par recouvrement axial des O.A. en considérant les O.A. hybrides du carbone.

Le **système π** est construit dans la théorie des O.M. par interaction de toutes les O.A. p qui peuvent se recouvrir latéralement.

5.2.1. Le squelette

formule de Lewis:



- Chaque C est du type AX_3 en méthode VSEPR

⇒ géométrie triangulaire

- Théorie de l'hybridation: ${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$

redistribution des électrons: $1s^2 2s^1 2p^3$

hybridation: 3 O.A. hybrides $2sp^2$ et il reste 1 électron dans une O.A. $2p$
une **hybridation sp^2** est choisie pour les 2C.

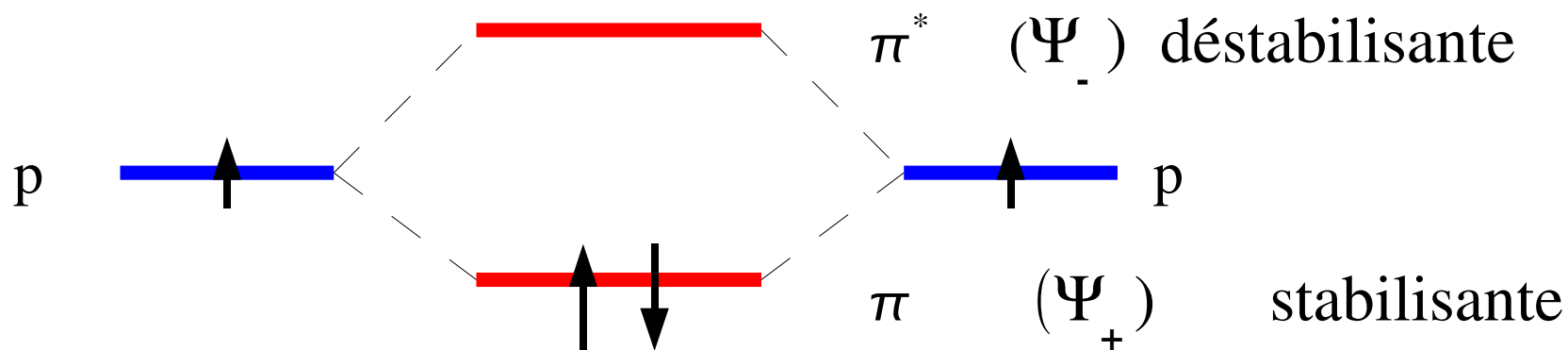
On obtient 5 liaisons σ par recouvrement axial des O.A. sp^2 des C et des $1s$ des H.

5.2.2. Le système π

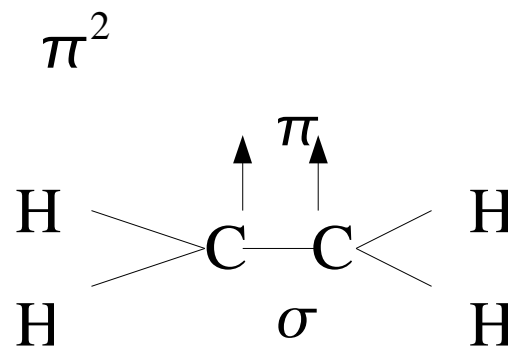
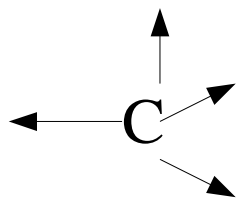
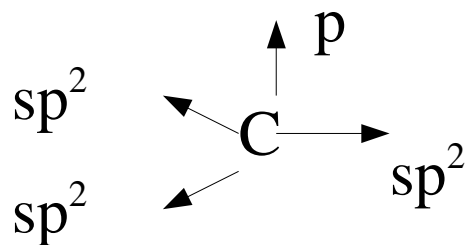
[O.M. $\Psi_i = \sum_{j=1,n} c_{ij} p_j$] (O.A. p)

O.M. $\Psi_+ = (1/\sqrt{2})(p_1 + p_2)$ liante

O.M. $\Psi_- = (1/\sqrt{2})(p_1 - p_2)$ anti-liante



configuration électronique de C_2H_4 :



autre exemple: H_2CO

5.3. L'acétylène



5.3.1. Le squelette

- formule de Lewis: $\text{H} - \text{C} \equiv \text{C} - \text{H}$
Chaque C est du type AX_2 en méthode VSEPR
⇒ géométrie linéaire

- Théorie de l'hybridation: ${}_6\text{C} : 1s^2 2s^2 2p^2$

redistribution des électrons: $1s^2 2s^1 2p^3$

hybridation: 2 O.A. hybrides $2sp$ et il reste 2 électrons, chacun dans une O.A. $2p$

*une hybridation **sp** est choisie pour les 2C.*

On obtient 3 liaisons σ par recouvrement axial des O.A. sp des C et $1s$ des H.

5.3.2. Le système π

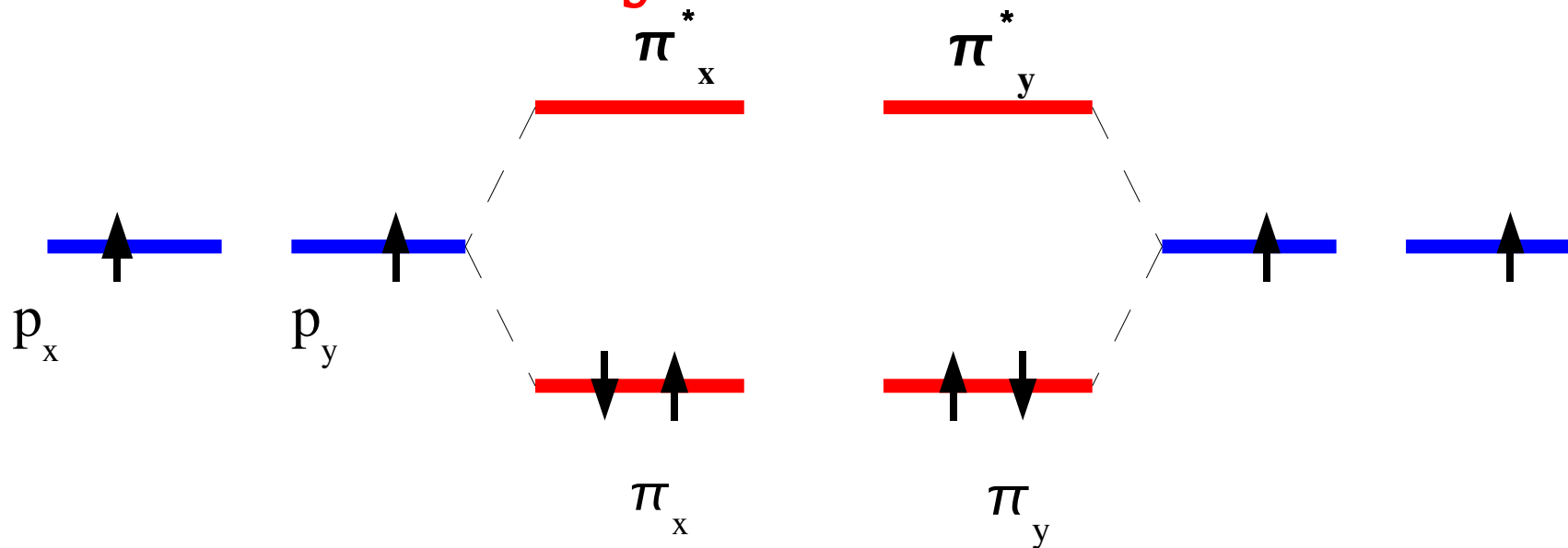
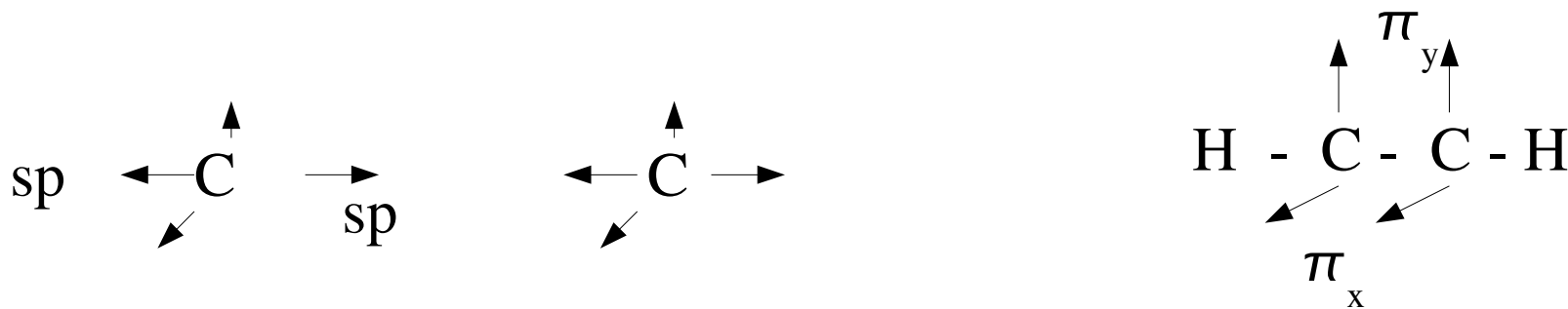


Fig. diagramme des O.M. limité au système π

La configuration électronique de C_2H_2 est: $\pi_x^2 \pi_y^2$. Il existe un « rouleau électronique » des 4 électrons π d'axe de révolution zz'



5. 4 Les complexes ou composés de coordination

Les complexes ont un atome central (coordinateur) lié à des groupes d'atomes (ligands).

Les 5 orbitales atomiques d d'un atome non lié sont dégénérées (même E). Mais dans les complexes métalliques, elles ne le sont pas.

Les électrons subissent une transition entre 2 séries d'OA, qui se situe dans le Visible et qui est à l'origine de la couleur des complexes de métaux du groupe d.

L'ion Ti^{3+} en solution aqueuse s'entoure de 6 molécules d'eau pour former l'ion $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ Il présente une bande d'absorption (" J.Huheey p. 399 ") dans le vert, à 20300 cm^{-1} Il apparaît donc pourpre-rouge.

L'ion $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ en solution aqueuse apparaît bleu.

(rem: ${}_{22}\text{Ti}^{3+}$ ($19e^-$): configuration en d^1 ; ${}_{29}\text{Cu}^{2+}$ $27 e^-$: configuration en d^9)

- Théorie du champ cristallin**

Le modèle de Bethe (1929) suppose des **interactions électrostatiques** entre l'atome central, chargé positivement et les ligands avec doublets libres, considérés comme des charges négatives. Sous l'influence du champ électrostatique créé par les ligands, la dégénérescence des 5 O.A. d est levée.

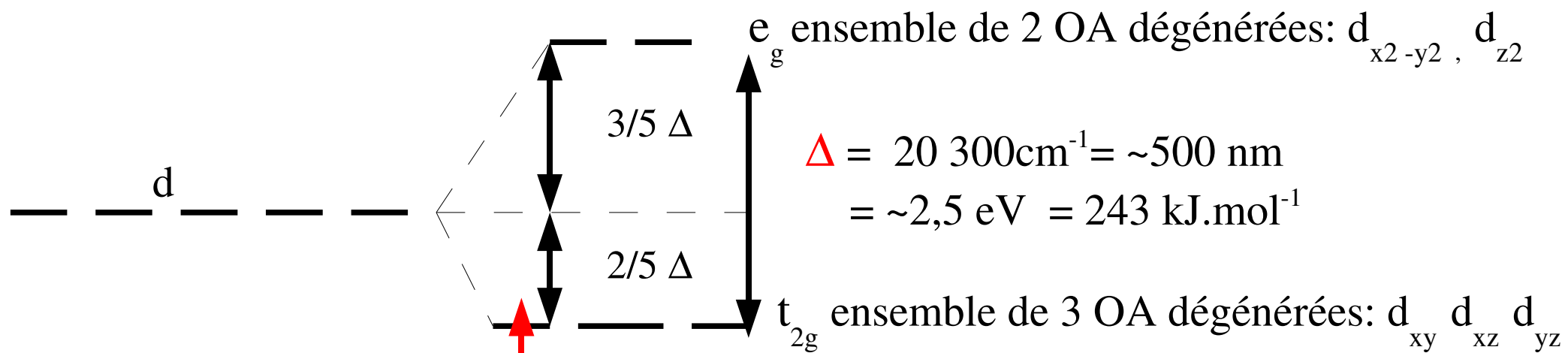


Fig: OA de l'atome central Ti du complexe octaédrique d^1 $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

•Etat fondamental de $\text{Ti}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$: $t_{2g}^1 e_g^0$ $_{22}\text{Ti}: 4s^2 3d^2$ $\text{Ti}^{3+}: 4s^0 3d^1$

L'absorption correspond à la transition: $t_{2g}^1 e_g^0 \rightarrow t_{2g}^0 e_g^1$

• Δ_{oct} = éclatement du champ cristallin: $\Delta = \Delta E = N \cdot h\nu = N \cdot hc\bar{\nu}$

$\Delta = 6,02 \cdot 10^{23} \cdot 6,64 \cdot 10^{-34} \cdot 3 \cdot 10^8 \cdot 20300 \cdot 10^2 = 243\text{ kJ/ mol d'ions.}$

• **Théorie des orbitales moléculaires**

La théorie du "champ des ligands" considère un recouvrement entre les OA de valence des ligands et les OA de valence de l'atome central pour obtenir des **OM liantes et antiliantes**. Les électrons de liaison sont délocalisés sur tout le complexe octaédrique (ou tétraédrique). Les interactions métal central-ligands sont de type covalent.

9 OA du métal

15 OM du complexe

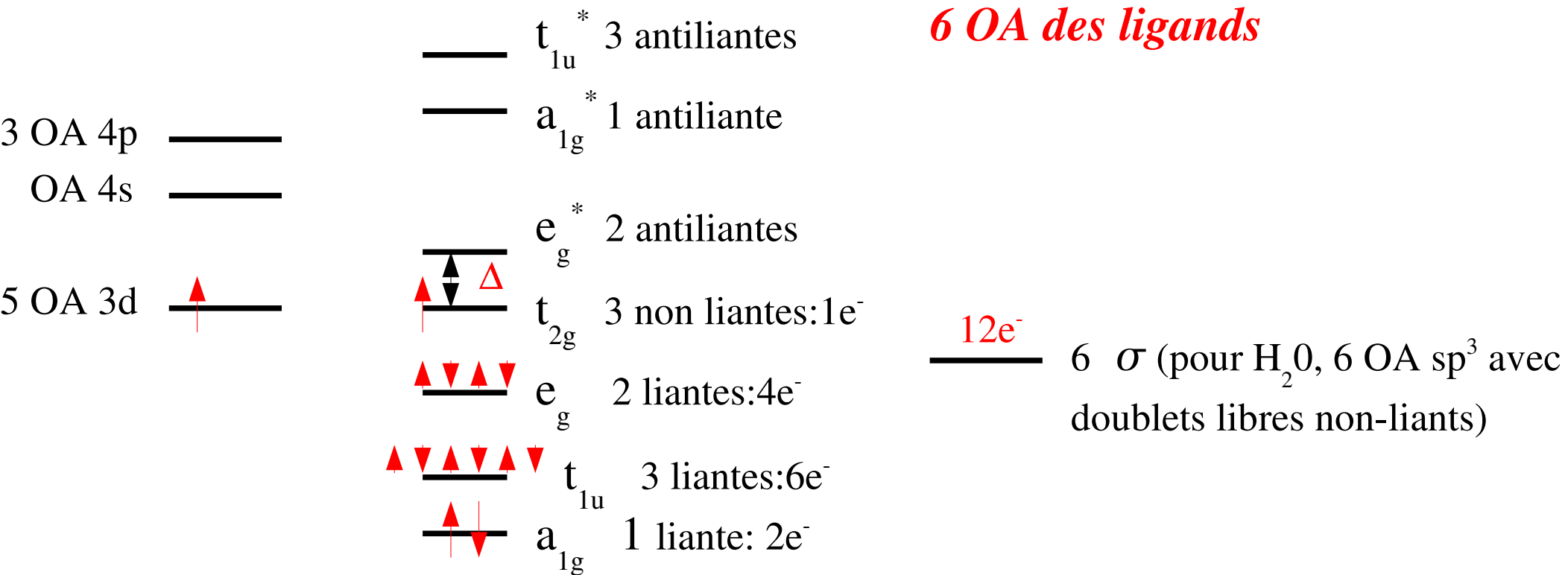


Fig. Diagramme des OM d'un complexe octaédrique: $Ti(H_2O)_6^{3+}$

6. Les orbitales moléculaires et les propriétés des molécules A_2



Lewis : la molécule existerait, mais serait déficitaire en électrons et donc serait un acide (accepteur de doublets).



Le paramagnétisme est expliqué: 1 électron dans chaque OM π .

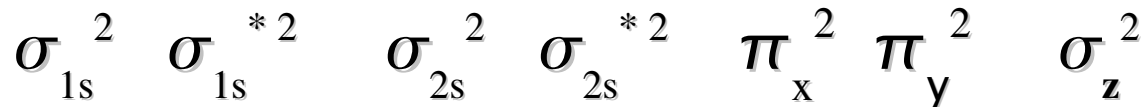
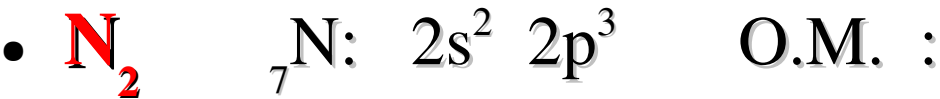
Il n'est pas expliqué dans la théorie de Lewis.

Lewis : $\parallel \text{B} \equiv \text{B} \llcorner \llcorner$ vide ; 6 électrons autour de chaque B. C'est un octet réduit, donc accepteur de doublet. Ce rôle est confirmé pour BH_3 pas pour B_2 .

Des molécules avec des e^- célibataires sont appelés des radicaux libres.



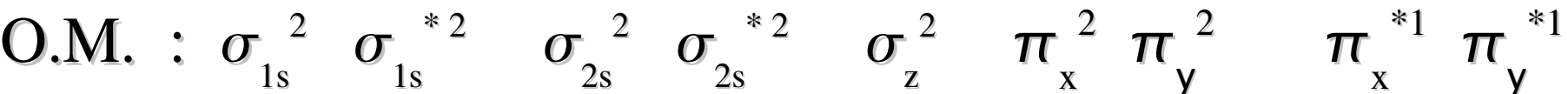
Lewis : la règle de l'octet imposerait une quadruple liaison: $\text{C} \begin{array}{c} \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \\ \text{---} \end{array} \text{C}$



O.L. = 3 3 liaisons: 1 σ et 2 π . $R_e = 110\text{pm}$ $D_N = E_{\text{liais}} = \Delta_{\text{dis}} H^0 = 941 \text{kJ.mol}^{-1}$

Un grand D et un petit R_e entraîne une liaison forte, la molécule est stable.

Cette stabilité est retrouvée dans les molécules isoélectroniques de N₂ : ion cyanure: CN⁻ et monoxyde de carbone: CO.



le paramagnétisme est expliqué: 2 électrons célibataires.

La théorie de Lewis ne permet pas d'expliquer le paramagnétisme.

7. Représentations des Orbitales Atomiques et Moléculaires

Université de Sheffield, United Kingdom

<http://winter.group.shef.ac.uk/orbitron/>

Université du Colorado

<http://www.smallscalechemistry.colostate.edu/PowerfulPictures/Orbitals.pdf>.

Université de Darmstadt

<http://csi.chemie.tu->

[darmstadt.de/ak/immelman/graphics/molarch/images/index.html](http://csi.chemie.tu-darmstadt.de/ak/immelman/graphics/molarch/images/index.html)