

Chapitre STR 07

Structure électronique des molécules diatomiques

Sommaire

I. Construction d'une orbitale moléculaire

I.1. Contexte

I.2. Méthode OMCLOA

I.3. Représentation d'une orbitale moléculaire

II. Interaction de deux orbitales atomiques

II.1. Orbitales liantes et antiliantes

II.2. Dissymétrie des orbitales moléculaires

II.3. Analyse de recouvrement

III. Diagramme d'orbitales moléculaires

III.1. Critère énergétique

III.2. Critère de recouvrement

III.3. Construction de diagrammes d'OM

Le chapitre STR 06 a permis de disposer d'un outil descriptif des électrons dans un atome isolé : l'orbitale atomique. Dans ce présent chapitre, on souhaite disposer d'un outil analogue pour les molécules diatomiques, c'est-à-dire contenant exactement deux atomes, identiques (diatomiques homonucléaires) ou non (diatomiques hétéronucléaires).

I. Construction d'une orbitale moléculaire

I.1. Contexte

Comme dans le cas des atomes, une description probabiliste de l'électron est nécessaire pour les molécules. L'électron sera donc décrit par une fonction d'onde, appelée **orbitale moléculaire**, abrégée **OM**, dans ce contexte.

Cette fonction d'onde est solution de l'équation de Schrödinger pour la molécule, qui tient compte de la répulsion entre noyaux, des attractions électrons-noyaux et des répulsions entre électrons. Cette équation n'est pas soluble analytiquement, la résolution sera approchée, comme pour les atomes polyélectroniques.

A retenir

L'orbitale moléculaire est l'outil descriptif d'un électron dans une molécule. Il s'agit d'une fonction mathématique appelée fonction d'onde, analogue aux orbitales atomiques pour les atomes.

I.2. Méthode OMCLAO

Par hypothèse de travail, les orbitales moléculaires seront recherchées comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques. Cela rejoint la vision classique de la molécule qui se construit à partir d'atomes constitutifs. Chaque orbitale moléculaire, fonction au sens mathématique du terme, sera exprimée sur la base constituée par les orbitales atomiques.

Cette méthode, dite **méthode OMCLAO** pour **O**rbitales **M**oléculaires **c**omme **C**ombinaisons **L**inéaires d'**O**rbitales **A**tomiques, introduit une approximation car la base des orbitales atomiques utilisées sera de taille finie (il y a une infinité d'OA par atome, mais seul un certain nombre sera conservé pour le calcul).

A retenir

Les orbitales moléculaires sont recherchées sous forme d'une combinaison linéaire d'orbitales atomiques :

$$OM_i = \sum_{\text{atome } j} c_{i,j} OA_j$$

Autant d'orbitales moléculaires sont obtenues qu'il y avait d'orbitales atomiques prises en compte.

Application 1 Appliquer la relation précédente pour la recherche de deux orbitales moléculaires notées ψ_1 et ψ_2 , en prenant comme point de départ une orbitale $1s$ sur un premier atome d'hydrogène H_a , notée $1s_a$, et une orbitale $1s$ sur un deuxième atome d'hydrogène H_b , notée $1s_b$.

I.3. Représentation d'une orbitale moléculaire

Lorsque deux orbitales atomiques contribuent à la même orbitale moléculaire, on dit que ces deux orbitales atomiques interagissent.

⚠ Attention !

Il ne s'agit PAS de "réagissent" !

Deux représentations existent pour une orbitale moléculaire. La première consiste à symboliser graphiquement la combinaison linéaire précédente en représentant les deux orbitales atomiques qui interagissent avec une taille proportionnelle au coefficient dans la combinaison linéaire. Cette représentation est dite représentation conventionnelle.

Application 2 Imaginer qu'une orbitale moléculaire s'écrive $\psi = 0,447 \times 1s_a + 0,894 \times 1s_b$ avec $1s_a$ une orbitale $1s$ sur un atome A et $1s_b$ une orbitale $1s$ sur un atome B. Représenter cette orbitale en représentation conventionnelle.

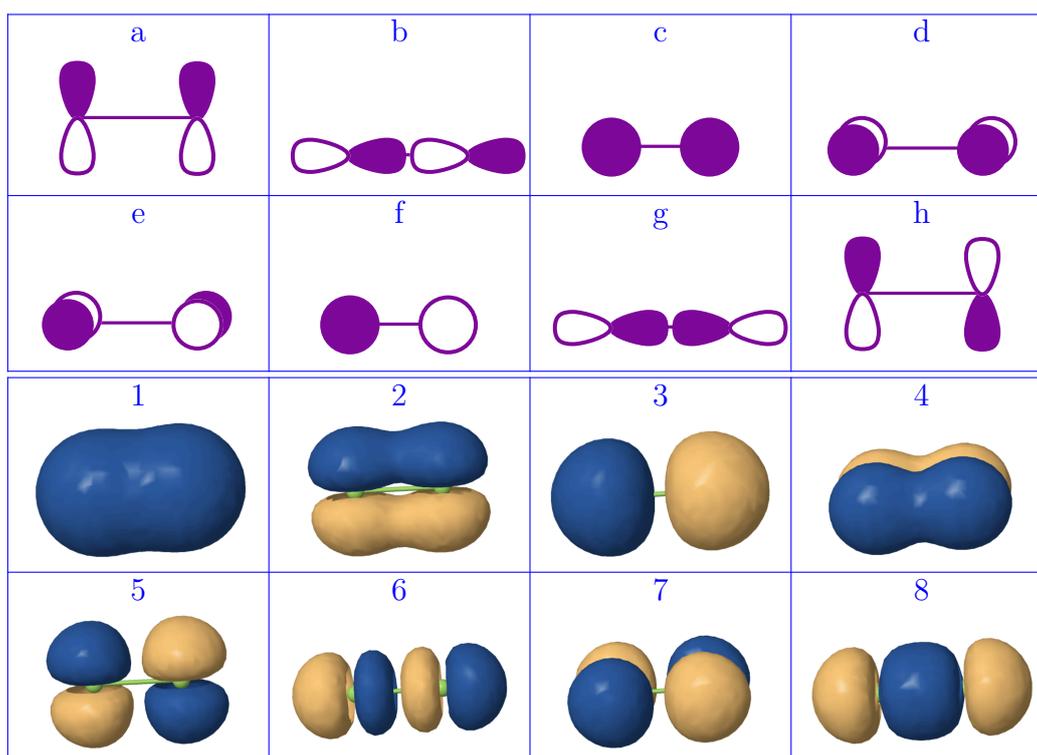
Lorsqu'un coefficient est négatif, les zones avec et sans hachures sur l'orbitale atomique correspondante sont inversées.

Application 3 Représenter selon les mêmes consignes que précédemment l'orbitale $\psi = 0,447 \times 1s_a - 0,894 \times 1s_b$

Une autre manière de représenter une orbitale moléculaire consiste à tracer le contour correspond à une probabilité de présence totale de 95 % (ou 99 %), comme pour les orbitales atomiques. Cette représentation, calculée, est dite de surface d'iso-densité.

La forme d'une orbitale moléculaire est généralement assez proche dans les deux représentations, ce qui permet d'effectuer des correspondances. Lorsque deux lobes voisins présentent les mêmes hachures (= le même signe), ils sont reliés dans la représentation en iso-densité.

Application 4 Appairer les représentations conventionnelles et les surfaces d'iso-densité.



Remarque

Dans une orbitale moléculaire les signes sont relatifs, ils peuvent être tous inversés simultanément.

A retenir

Une orbitale moléculaire peut être représentée de deux manières :

- une représentation conventionnelle pour laquelle on représente les orbitales atomiques contributives, avec une taille proportionnelle à leur coefficient.



- une surface d'iso-densité calculée, de manière analogue aux orbitales atomiques.

**Remarque**

Sauf mention contraire, toutes les surfaces d'iso-densité présentées sont issues de la base Orbimol^a accessible à l'adresse <https://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

^a. 2012 Orbimol, P. Chaquin et F. Fuster, Sorbonne Université, CNRS, Laboratoire de Chimie Théorique (LCT), F. 75005 Paris (France).

II. Interaction de deux orbitales atomiques

II.1. Orbitales liantes et antiliantes

Considérons l'interaction d'une orbitale atomique $1s$ portée par un premier atome d'hydrogène H_a avec une orbitale atomique $1s$ portée par un deuxième atome d'hydrogène H_b , dans le but de construire des orbitales moléculaires du dihydrogène. Comme il s'agit de l'interaction de deux orbitales atomiques, deux orbitales moléculaires vont être obtenues.

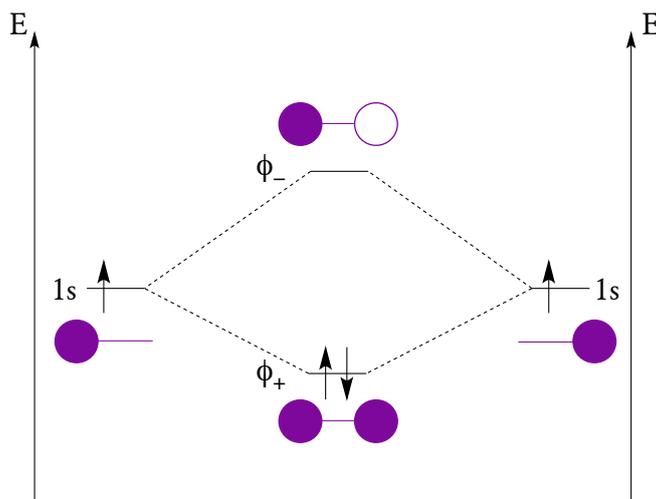
Une orbitale moléculaire possèdera une énergie inférieure à celle des orbitales atomiques de départ. Dans cette orbitale moléculaire les lobes voisins sont de même signe. Cette orbitale moléculaire est dite **liante**.

Application 5 Quelles sont les représentations de l'application précédente qui correspondent à cette orbitale ?

La deuxième orbitale moléculaire obtenue possèdera une énergie supérieure à celle des orbitales atomiques de départ. Dans cette orbitale moléculaire les lobes voisins sont de signes opposés. Cette orbitale moléculaire est dite **antiliante**.

Application 6 Quelles sont les représentations de l'application précédente qui correspondent à cette orbitale ?

Il est alors possible de tracer un diagramme énergétique d'interaction entre les orbitales atomiques. Pour cela on représente sur un premier axe à gauche la (ou les) orbitale(s) atomique(s) du premier atome, sur un axe à droite celle(s) du deuxième atome. Au centre on représente les OM obtenues, en les reliant par des tirets aux OA initiales. On obtient ainsi :



🔍 Remarque

L'orbitale liante est ici notée Φ_+ car son expression est $\Phi_+ = \frac{1}{\sqrt{2}}1s_a + \frac{1}{\sqrt{2}}1s_b$, alors que l'orbitale antiliante est notée Φ_- car son expression est $\Phi_- = \frac{1}{\sqrt{2}}1s_a - \frac{1}{\sqrt{2}}1s_b$.

🔍 Remarque

L'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire liante et les orbitales atomiques est plus petit que l'écart énergétique entre l'orbitale moléculaire antiliante et les orbitales atomiques : "la stabilisation de la liante est inférieure à la déstabilisation de l'antiliante".

💡 Complément

Il existe des méthodes de calcul des orbitales moléculaires, certaines relativement accessibles, mais dans le cadre du programme toutes les constructions seront graphiques.

♥ A retenir

L'interaction de deux orbitales atomiques conduit à deux orbitales moléculaires : une liante, d'énergie inférieure, pour laquelle les lobes les plus proches sont de même signe, et une antiliante, d'énergie supérieure, pour laquelle les lobes les plus proches sont de signes opposés.

Application 7 Tracer le diagramme obtenu par interaction entre deux OA $2p_y$, si y est l'axe vertical.

♥ A retenir

Le principe de remplissage des orbitales moléculaires est analogue à celui des OA :

- on peuple les orbitales moléculaires par ordre croissant d'énergie,
- on place au maximum deux électrons par orbitale moléculaire,
- si plusieurs orbitales moléculaires sont dégénérées, elles sont peuplées en maximisant le nombre de spins hauts.

Le nombre d'électrons à placer est le total du nombre d'électrons dans les OA qui interagissent.

Application 8 Peupler le diagramme de l'application précédente, si chaque orbitale p contient deux électrons.

II.2. Dissymétrie des orbitales moléculaires

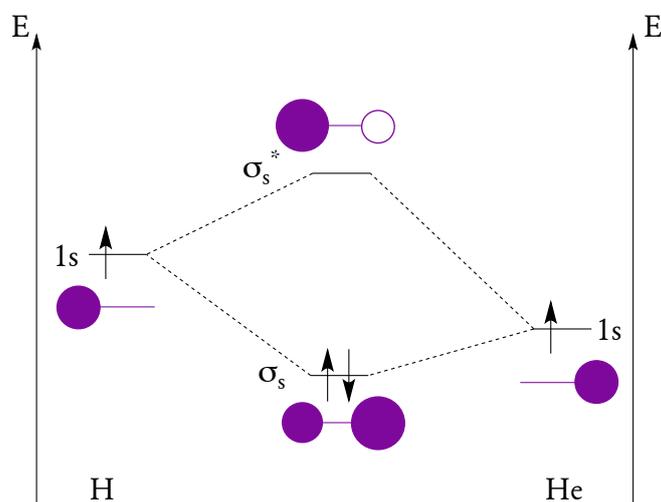
Dans le paragraphe précédent nous avons considéré l'interaction entre 2 OA identiques, qui possédaient la même énergie. Cela limite la construction des diagrammes d'OM aux molécules diatomiques homonucléaires. Dans ce paragraphe nous allons adapter cette construction pour les diatomiques hétéronucléaires, pour 2 OA de même type mais d'énergies différentes.

Comme pour deux OA identiques, l'interaction de deux OA d'énergies différentes conduit à deux OM, une liante et une antiliante. La différence réside dans les valeurs des coefficients, donc de la taille des lobes sur la représentation graphique, puisque la molécule n'est pas symétrique.

♥ A retenir

Le coefficient d'une OA dans une OM est d'autant plus élevé que cette OA est proche en énergie de l'OM considérée.

Considérons l'ion moléculaire HeH^+ . L'orbitale $1s$ de l'hélium possède une énergie inférieure à celle de l'hydrogène. Le diagramme obtenu est le suivant :



🔍 Remarque

On ne tient habituellement pas compte du fait que les OA 1s de départ elles-mêmes n'ont pas le même rayon.

Application 9 Préciser quelle orbitale atomique possède le plus grand coefficient dans l'orbitale moléculaire liante issue de l'interaction entre une OA 2p sur un atome de carbone et une OA 2p sur un atome d'oxygène. Même question pour l'OM antiliante.

II.3. Analyse de recouvrement

La stabilisation de l'orbitale moléculaire liante (et la déstabilisation de l'OM antiliante) est proportionnelle à une grandeur appelée **recouvrement**, notée S , qui quantifie à quel point les densités de probabilités de présence des électrons associées aux orbitales atomiques se "superposent" dans l'espace, en tenant compte du signe des orbitales atomiques.

🔍 Remarque

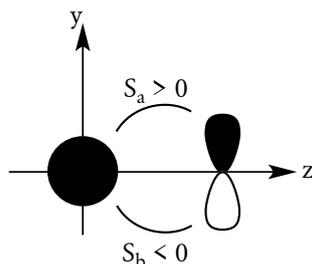
Les densités de probabilité se "superposent" même si cela n'apparaît pas sur la représentation conventionnelle des orbitales moléculaires, du fait des conventions de représentation (contour à 95 %, taille des lobes proportionnelles aux coefficients, distance arbitraire entre noyaux).

💡 Complément

De manière plus rigoureuse, le recouvrement est un produit scalaire des fonctions que sont les orbitales atomiques qui interagissent.

Du fait des signes des orbitales atomiques, certains recouvrements peuvent être nuls, par compensation dans l'espace de signes opposés. Pour prévoir si le recouvrement total est nul ou non, il est possible d'effectuer une analyse de recouvrement "lobe à lobe" et de sommer les résultats. Les recouvrements sont identiques en valeur absolue si les lobes présentent la même disposition relative (distance et angle). Le recouvrement est positif si les deux lobes sont de même signe (donc hachures identiques), négatif sinon.

Considérons par exemple l'interaction entre une orbitale 2s et une orbitale 2p_y, y étant l'axe vertical. L'orbitale 2p_y présente deux lobes de signes différents. Le recouvrement noté S_a sur la figure suivante est positif car les deux lobes concernés sont de même signe. Le recouvrement noté S_b est négatif car les lobes sont de signes opposés. Les deux recouvrements S_a et S_b sont égaux en valeur absolue. Le recouvrement total $S = S_a + S_b$ est donc nul.



Application 10 Par une analyse de recouvrement "lobe à lobe", prévoir le recouvrement total est nul ou non. L'axe internucléaire est l'axe z , l'axe vertical est l'axe y .

- a) $s-p_z$ b) p_x-p_y c) p_y-p_y d) p_y-p_z e) p_z-p_z

Il est également possible d'utiliser les propriétés de symétrie des orbitales atomiques pour prévoir si le recouvrement est nul ou non (*limite floue du programme*). Une orbitale est dite **symétrique** par rapport à un plan si son image par rapport à ce plan est identique. Une orbitale est dite **antisymétrique** si les signes sont inversés sur son image par un miroir plan.

Dans l'exemple précédent, l'OA s est symétrique par rapport aux plans (yOz) et (xOz) . L'OA $2p_y$ est symétrique par rapport au plan (yOz) est antisymétrique par rapport au plan (xOz) . Cette différence de comportement par rapport au plan (xOz) entraîne la nullité du recouvrement.

Remarque

Il suffit de trouver un plan pour lequel les propriétés de symétrie sont différentes pour affirmer que le recouvrement est nul. En revanche le fait de trouver les mêmes propriétés de symétrie pour tous les plans garantit que le recouvrement soit non nul seulement si tous les éléments de symétrie de la molécule ont été considérés.

Remarque

Dans un énoncé de concours, les éléments de symétrie (plans) doivent être indiqués, car la manière de les choisir dépasse le cadre du programme de CPGE.

Application 11 Compléter le tableau suivant avec "S" pour "symétrique" ou "AS" pour "antisymétrique", et conclure sur la nullité ou non des recouvrements de l'application précédente.

Orbitale	s	p_x	p_y	p_z
Plan (yOz)				
Plan (xOz)				

A retenir

L'interaction entre deux orbitales atomiques est quantifiée par le recouvrement. Afin d'évaluer si le recouvrement est nul ou non, deux méthodes sont possibles :

- étudier les recouvrements lobe-à-lobe puis les sommer.
- déterminer les propriétés de symétrie des orbitales atomiques et les comparer.

Lorsque le recouvrement entre deux OA est nul, elles n'interagissent pas, ce qui signifie qu'elles ne peuvent pas contribuer à la même orbitale moléculaire.

III. Diagramme d'orbitales moléculaires

Jusqu'ici nous avons étudié l'interaction entre deux atomes qui intervenaient chacun par une orbitale atomique seulement. Dès lors qu'un élément appartient à la deuxième période ou au-delà, il est nécessaire de prendre en compte plusieurs OA, même en se restreignant aux orbitales de valence. Nous allons dans la suite étudier comment il est possible de tracer le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du dioxygène O_2 .

III.1. Critère énergétique

On considère par la suite seulement les orbitales atomiques de valence pour chaque atome d'oxygène. Il y en a 4 : $2s$, $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$. Chaque OA de l'atome d'oxygène O_a peut interagir avec chaque OA de l'atome d'oxygène O_b . Il y a donc au total 16 interactions à envisager.

Application 12 Combien cela représente-t-il de coefficients $c_{i,j}$ d'OA dans les OM ?

Un premier critère permet de simplifier le problème. Intéressons-nous à l'interaction entre l'orbitale $2s_a$ (atome d'oxygène O_a) et l'orbitale atomique $2p_{z,b}$ (atome d'oxygène O_b). L'interaction entre ces deux OA conduirait à une OM liante et une OM antiliante. L'OM liante serait plus basse en énergie que les deux OA de départ.

Lors de l'étude des molécules dissymétriques nous avons indiqué "Le coefficient d'une OA dans une OM est d'autant plus élevé que cette OA est proche en énergie de l'OM considérée". Ce principe nous permet aussi d'affirmer que l'OM liante possèdera un coefficient plus important sur l'OA $2s_a$, dont elle est plus proche en énergie, que sur l'OA $2p_{z,b}$.

Cet écart de coefficients est d'autant plus marqué que l'écart énergétique entre OA est grand. Si l'écart énergétique est très important, il sera alors possible de négliger le coefficient le plus faible. Par exemple pour l'orbitale moléculaire liante le coefficient de l'OA $2p_{z,b}$ sera très faible, et on pourra considérer qu'il est nul. Dans ce cas on néglige l'interaction entre l'OA $2s_a$ et l'OA $2p_{z,b}$ sur des considérations énergétiques.

A retenir

Critère énergétique : Lorsque deux OA sont d'énergies significativement différentes, leur interaction sera négligeable.

Remarque

Il n'y a pas de critère numérique général sur l'écart énergétique minimal pour négliger l'interaction.

Application 13 Combien d'interactions reste-t-il à étudier, et combien cela représente-t-il de coefficients $c_{i,j}$ d'OA dans les OM ?

III.2. Critère de recouvrement

Un deuxième critère permet de simplifier le problème : l'étude des recouvrements. D'après le paragraphe sur l'analyse de recouvrement, nous pouvons conclure que $2p_{x,a}$ n'interagit qu'avec $2p_{x,b}$ et pas $2p_{y,a}$ et $2p_{z,a}$. De même pour $2p_{y,a}$ avec $2p_{y,b}$ et $2p_{z,a}$ avec $2p_{z,b}$.

♥ A retenir

Critère de recouvrement : Deux OA ne peuvent interagir que si elles possèdent un recouvrement non nul.

Application 14 Combien d'interactions reste-t-il à étudier, et combien cela représente-t-il de coefficients $c_{i,j}$ d'OA dans les OM ?

Parfois l'application du critère énergétique et du recouvrement conduit à identifier une orbitale atomique qui n'interagit avec aucune autre. Dans ce cas l'OM obtenue est identique à l'OA de départ. L'orbitale moléculaire est dite non liante.

C'est par exemple le cas pour le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du fluorure d'hydrogène HF. Les OA à considérer sont $1s_H$, $2s_F$, $2p_{x,F}$, $2p_{y,F}$ et $2p_{z,F}$ (z axe internucléaire).

Application 15 Identifier quelle(s) orbitale(s) atomique(s) condui(sen)t à une (des) orbitale(s) moléculaire(s) non liante(s).

Les OA $2p_{x,F}$, $2p_{y,F}$ présentent un recouvrement nul avec $1s_H$, donc n'interagissent pas, et forment des OM non liantes.

♥ A retenir

Une orbitale moléculaire est dite non liante lorsqu'elle possède un coefficient nul sur toutes les OA d'un atome donné.

⚠ Attention !

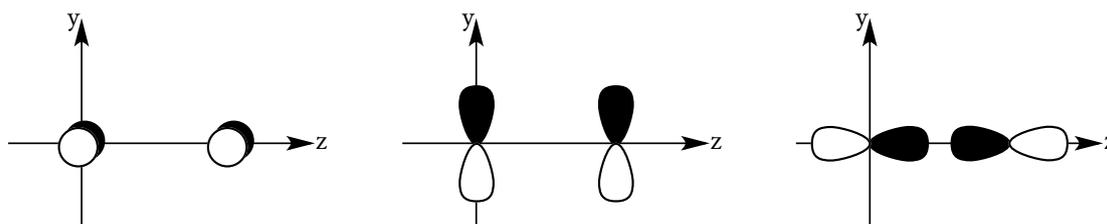
! Ne pas confondre antiliante et non liante !

III.3. Construction de diagrammes d'OM

D'après l'application du critère énergétique et du critère de recouvrement, le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du dioxygène se ramène à un ensemble de 4 sous-diagrammes d'interactions de deux OA : un pour $2s$, un pour $2p_x$, un pour $2p_y$ et un pour $2p_z$.

Application 16 Proposer une ébauche de diagramme d'OM de valence du dioxygène.

L'interaction entre les orbitales $2p_{x,a}$ et $2p_{x,b}$ est du point de vue énergétique identique à celle entre les orbitales atomiques $2p_{y,a}$ et $2p_{y,b}$, par symétrie. Ce n'est pas le cas de l'interaction entre les orbitales $2p_{z,a}$ et $2p_{z,b}$, dont les lobes "pointent l'un vers l'autre".

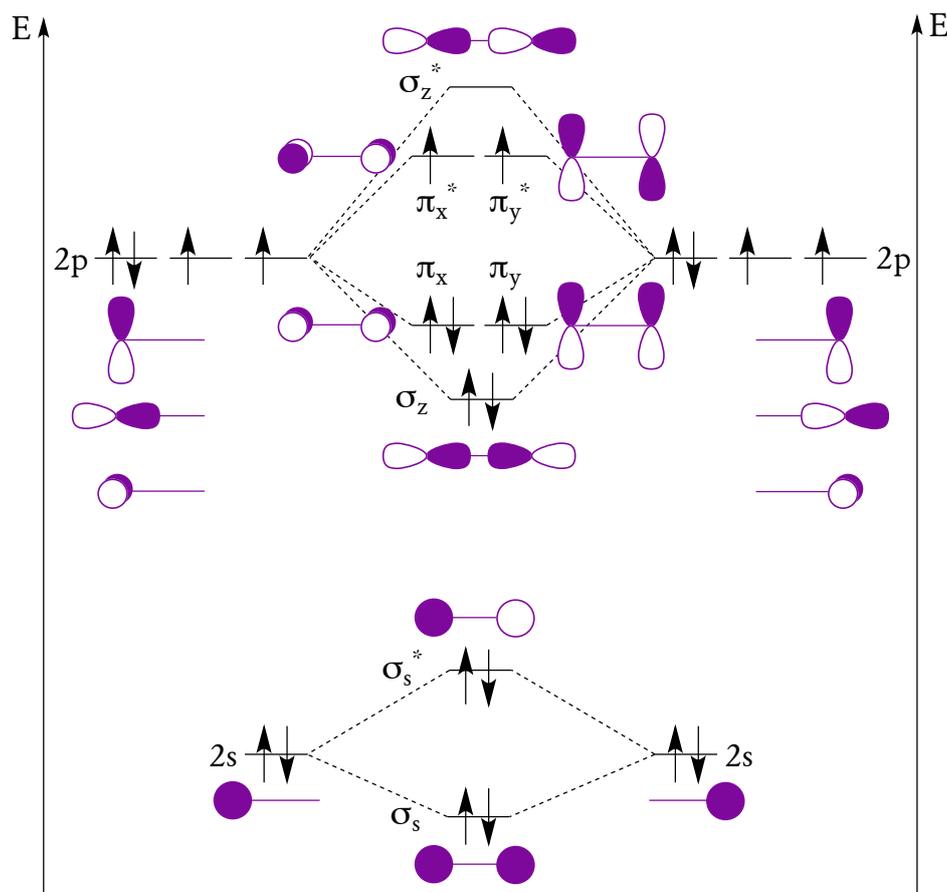


♥ A retenir

En notant z l'axe internucléaire, les orbitales $2p_z$ effectuent un recouvrement dit axial, alors que les orbitales $2p_x$ et $2p_y$ effectuent un recouvrement latéral. Le recouvrement axial est plus élevé que le recouvrement latéral.

Application 17 Préciser la position relative de l'orbitale liante issue de l'interaction entre OA $2p_x$ et de l'orbitale liante issue de l'interaction entre OA $2p_z$. De même pour les orbitales moléculaires antiliantes.

Le diagramme finalement obtenu pour le dioxygène est le suivant :



♥ A retenir

La nomenclature distingue deux types d'orbitales moléculaires pour une molécule diatomique :

- Les orbitales σ présentent une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire.
- Les orbitales π présentent un plan nodal, c'est-à-dire un plan de changement de signe, contenant l'axe internucléaire.

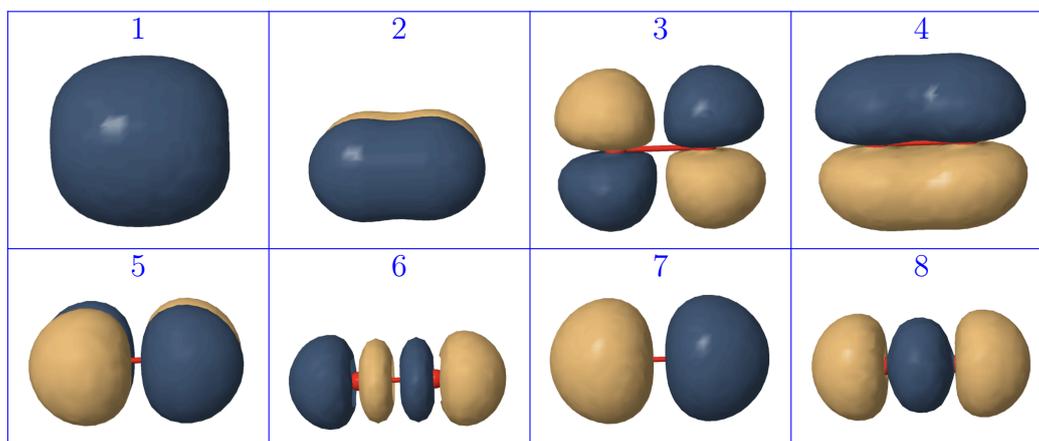
En outre les orbitales moléculaires antiliantes sont repérées par une étoile $*$.

Lorsqu'il y a plusieurs OM qui porteraient le même nom, elles sont distinguées par un numéro (1σ , 2σ , ...), ou par une caractéristique relative aux OA dont elles sont issues (σ_s , σ_z , ...).

Attention !

$1s$, $2s$, $2p$, ... sont des noms d'orbitales atomiques, jamais d'orbitales moléculaires (même pour des non liantes).

Application 18 Identifier et nommer chacune des orbitales moléculaires suivantes pour le dioxygène. L'axe internucléaire est l'axe z , l'axe vertical y .



On vérifie bien sur le diagramme précédent qu'il contient 8 orbitales moléculaires, car il est obtenu par interaction de 8 orbitales atomiques.

Attention !

Toujours vérifier que le nombre d'OM obtenues est égal au nombre d'OA prises en compte.

Les orbitales moléculaires obtenues sont peuplées par les règles analogues à celles des atomes. Certaines OM sont remarquables pour la réactivité des molécules, et sont de fait distinguées.

♥ A retenir

L'orbitale peuplée de plus haute énergie est appelée HO (haute occupée) ou HOMO (highest occupied molecular orbital).

L'orbitale vacante de plus basse énergie est appelée BV (basse vacante) ou LUMO (lowest unoccupied molecular orbital).

La HO et la BV forment les orbitales frontalières d'une molécule.

Dans le cas d'orbitales avec un seul électron, le terme utilisé est semi-occupée, ou SOMO (singly occupied molecular orbital).

💡 Complément

L'écart énergétique entre la HO et la BV conditionne souvent les caractéristiques optiques de la molécule.

Une dernière information qui peut être tirée du diagramme est l'indice ou ordre de liaison (1 pour une liaison simple, 2 pour une liaison double, 3 pour une liaison triple).

♥ A retenir

L'ordre de liaison est fourni par la relation :

$$\frac{N - N^*}{2}$$

avec N le nombre d'électrons dans des OM liantes, et N^* le nombre d'électrons dans des OM antiliantes.

Plus l'ordre de liaison est élevé, plus sa longueur est faible.

Application 19 Préciser pourquoi le nombre d'électrons dans les orbitales moléculaires non liantes n'intervient pas.

Application 20 Calculer l'ordre de liaison pour le dioxygène.

L'ordre de liaison peut éventuellement être comparé avec celui prévu par la structure de Lewis. Ici pour le dioxygène les deux modèles (orbitales moléculaires et structures de Lewis) fournissent des résultats cohérents.

Application 21 Représenter la structure de Lewis du dioxygène.

Il est cependant indispensable de garder à l'esprit que le modèle des structures de Lewis est par construction beaucoup plus simple que celui des orbitales moléculaires, et qu'ils peuvent donc présenter des résultats divergents. En particulier la correspondance entre orbitales moléculaires non liantes et doublets non liants n'est pas toujours exacte.

Un autre point potentiel de divergence entre modèles est la prévision du nombre d'électrons appariés. Pour le dioxygène, le modèle de Lewis prévoit que tous les électrons sont appariés sous forme de doublets. En revanche le modèle des orbitales moléculaires prévoit deux électrons non appariés (ceux décrits par π_x^* et π_y^*).

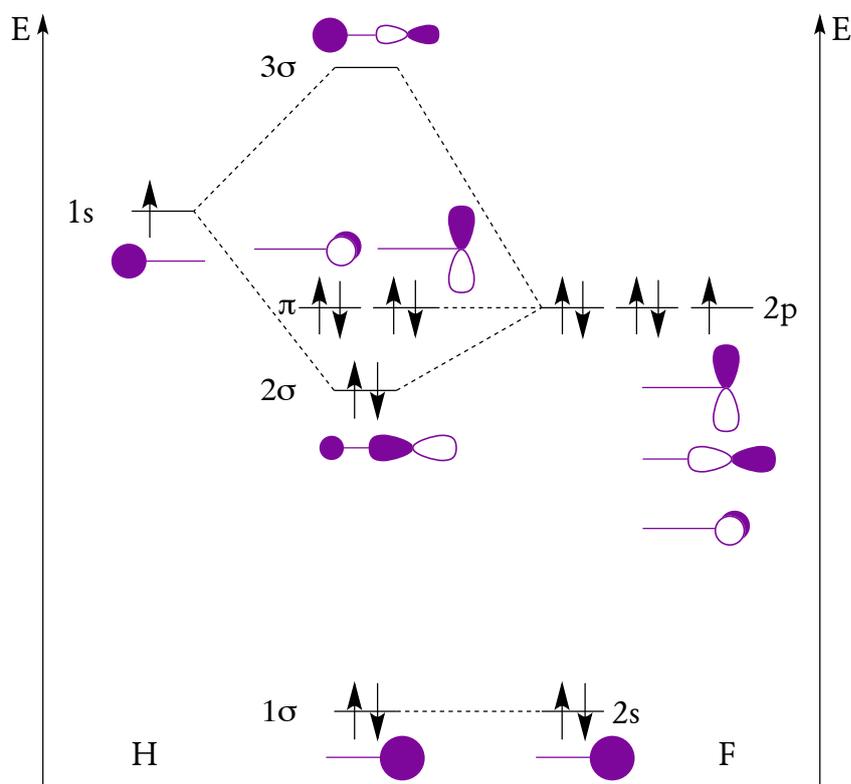
Un édifice possédant tous ses électrons appariés est dit **diamagnétique**, alors qu'un édifice avec des électrons non appariés est dit **paramagnétique**. Les entités diamagnétiques sont moins sensibles aux champs magnétiques que les entités paramagnétiques. Des résultats expérimentaux montrent que le dioxygène est paramagnétique, ce qui renforce l'utilité du modèle des orbitales moléculaires.

Application 22 Entraînement final : Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de valence du fluorure d'hydrogène HF (axe internucléaire : z). Calculer l'indice de liaison. Comparer les informations du diagramme d'OM à la structure de Lewis. Prévoir le caractère diamagnétique ou paramagnétique de la molécule. Prévoir la polarité de la molécule. Donnée : Niveaux énergétiques de différentes orbitales atomiques (OA) de l'hydrogène et du fluor

$$E_{1s}(\text{H}) = -13,6 \text{ eV}; E_{2s}(\text{F}) = -37,9 \text{ eV}; E_{2p}(\text{F}) = -19,4 \text{ eV}.$$

Diagramme d'orbitales moléculaires de valence de HF

- Orbitales considérées : $1s_{\text{H}}$ pour l'hydrogène, $2s_{\text{F}}$, $2p_{x,\text{F}}$, $2p_{y,\text{F}}$ et $2p_{z,\text{F}}$ pour le fluor.
- Critère énergétique : l'orbitale $2s_{\text{F}}$ est bien plus basse en énergie que les autres orbitales atomiques considérées, et n'interagira pas.
- Critère de recouvrement : les recouvrements $1s_{\text{H}}-2p_{x,\text{F}}$ et $1s_{\text{H}}-2p_{y,\text{F}}$ sont nuls.
- Bilan des interactions : la seule interaction à prendre en compte est $1s_{\text{H}}-2p_{z,\text{F}}$.
- Nombre d'électrons de valence : H 1 ; F 7 ; total 8.
- Diagramme obtenu :



- Indice de liaison : $\frac{2-0}{2} = 1$
- Structure de Lewis :



- Comparaison : le modèle des OM prévoit une liaison simple, comme la structure de Lewis. On retrouve également 3 doublets non liants pour 3 OM non liantes. Dans les deux modèles tous les électrons sont appariés donc la molécule serait diamagnétique.
- L'atome de fluor étant très électronégatif on s'attend à ce que la liaison hydrogène-fluor soit polarisée, avec un pôle δ^- sur le fluor. Dans le modèle des orbitales moléculaires la liaison est décrite par l'OM 2σ (la seule liante), qui est plus développée sur le fluor, ce qui confirme une densité électronique plus importante sur cet atome.

Corrections

Application 1

$$\psi_1 = c_{1a}1s_a + c_{1b}1s_b$$

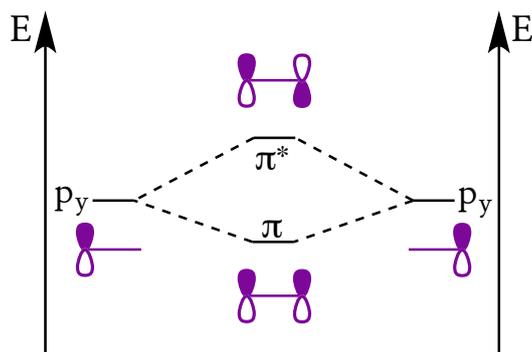
$$\psi_2 = c_{2a}1s_a + c_{2b}1s_b$$

Application 4 a-2; b-6; c-1; d-4; e-7; f-3; g-8; h-5

Application 5 c-1 (deux orbitales atomiques de type s , lobes de même signe)

Application 6 f-3 (deux orbitales atomiques de type s , lobes de signes opposés)

Application 7



Application 8 2 électrons dans l'OM notée π , 2 électrons dans l'OM notée π^* .

Application 9 L'orbitale $2p$ de l'atome d'oxygène possède une énergie inférieure à celle de l'orbitale $2p$ de l'atome de carbone (car l'oxygène est plus électronégatif, cf STR 06). L'OM liante sera plus proche en énergie de l'OA $2p$ de l'oxygène, qui portera donc le plus grand coefficient. L'OM antiliante sera plus proche en énergie de l'OA $2p$ du carbone, qui portera donc le plus grand coefficient.

Application 10

$s-p_z$	p_x-p_y	p_y-p_y
Non nul	Nul	Non nul
p_y-p_z	p_z-p_z	
Nul	Non nul	

Application 11

Orbitale	s	p_x	p_y	p_z
Plan (yOz)	S	AS	S	S
Plan (xOz)	S	S	AS	S

$s-p_z$ non nul, p_x-p_y nul (différence pour les deux plans), p_y-p_z non nul, p_y-p_z (différence pour le plan (xOz)), p_z-p_z non nul.

Application 12 L'interaction de 8 OA conduit à 8 OM. Chacune de ces OM s'écrit *a priori* comme combinaison linéaire des 8 OA, soit 8 coefficients par OM, et 64 coefficients au total.

Application 13 L'orbitale $2s_a$ ne peut pas interagir avec les orbitales $2p_{x,b}$, $2p_{y,b}$ et $2p_{z,b}$ par application du critère énergétique. La seule interaction possible est avec $2s_b$. Chacune des orbitales $2p_{x,a}$, $2p_{y,a}$ et $2p_{z,a}$ peut interagir *a priori* avec $2p_{x,b}$, $2p_{y,b}$ et $2p_{z,b}$, soit 9 interactions. Au total il reste donc 10 interactions.

Les 2 OA $2s$ vont conduire à 2 OM qui posséderont chacune 2 coefficients, soit 4 coefficients au total. Les 6 OA $2p$ ont conduit à 6 OM qui posséderont chacune 6 coefficients, soit 36 coefficients au total. Globalement il reste donc 40 coefficients à déterminer.

Application 14 Les interactions entre orbitales s ne sont pas modifiées par rapport au paragraphe précédent, donc une interaction et 4 coefficients.

Chaque orbitale p interagit avec une seule autre orbitale p , soit 3 interactions au total. Chaque OM s'exprime alors comme combinaison linéaire de deux OA, soit au total $3 \times 2 = 6$ coefficients. Globalement il reste 4 interactions et 10 coefficients, le problème est bien simplifié par rapport aux 16 interactions et 64 coefficients de départ !

Application 17 La stabilisation de la liante issue de l'interaction entre $2p_x$ est plus faible que la stabilisation de la liante issue de l'interaction entre $2p_z$, le recouvrement latéral étant plus faible que le recouvrement axial. La liante issue de $2p_x$ est donc haute en énergie que celle issue de $2p_z$. Par un raisonnement analogue l'antiliante issue de $2p_x$ est plus basse en énergie que celle issue de $2p_z$.

Application 18 1 : σ_s ; 2 : π_x ; 3 : π_y^* ; 4 : π_y ; 5 : π_x^* ; 6 : σ_z^* ; 7 : σ_s^* ; 8 : σ_z

Application 19 Par définition une orbitale moléculaire non liante est concentrée sur un atome et ne permet donc pas d'expliquer la formation ou la rupture de liaisons. Le nombre d'électrons concernés n'intervient donc pas dans l'ordre de liaison.

Application 20 $\frac{N-N^*}{2} = \frac{8-4}{2} = 2$. Le modèle des orbitales moléculaires prévoit une liaison double pour le dioxygène.

Application 21