

ORBITALES MOLÉCULAIRES

Programme officiel

Notions et contenus	Capacités exigibles
Méthode de Combinaison Linéaire des Orbitales Atomiques. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres : • recouvrement ; • orbitales liante, antiliante, non liante ; • énergie d'une orbitale moléculaire ; • orbitale σ, orbitale π ; • représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire par schématisation graphique de la combinaison linéaire des orbitales atomiques. Interaction d'orbitales de fragments. Diagramme d'orbitales moléculaires : occupation des niveaux, orbitales frontalières haute occupée et basse vacante, cas des entités radicalaires. Ordre de liaison dans les molécules diatomiques.	Identifier les conditions d'interaction de deux orbitales atomiques : recouvrement et critère énergétique. Construire des orbitales moléculaires de molécules diatomiques par interaction d'orbitales atomiques du même type ($s-s$, $p-p$). Reconnaître le caractère liant, antiliant, non liant d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité. Identifier la symétrie σ ou π d'une orbitale moléculaire à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité. Proposer une représentation conventionnelle d'une orbitale moléculaire tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système. Justifier la dissymétrie d'une orbitale moléculaire obtenue par interaction d'orbitales atomiques centrées sur des atomes d'éléments différents. Prévoir ou interpréter l'ordre énergétique des orbitales moléculaires et établir qualitativement un diagramme énergétique d'orbitales d'une molécule diatomique. Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en termes de recouvrement ou d'écart d'énergie. Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'orbitales moléculaires. Identifier les orbitales frontalières à partir d'un diagramme d'orbitales moléculaires de valence fourni. Interpréter un diagramme d'orbitales moléculaires obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies. Relier, dans une molécule diatomique, l'évolution des caractéristiques de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison.

Pré-requis :

- ▷ Modèle de la liaison chimique (PCSI, Q0) ; ▷ Modèle quantique de l'atome (Q1).

Aux concours ces dernières années :

 À l'écrit : très souvent.

* 2024 : CCINP, ENS B.

* 2022 : Mines-Ponts, X-ENS A, e3a.

* 2023 : CCINP, Centrale, X-ENS A.

 À l'oral : parfois.

La théorie de LEWIS a été introduite en 1916 et permet de représenter des entités chimiques de façon relativement simple et visuelle. Elle permet alors d'expliquer un certain nombre de leurs propriétés (la longueur des liaisons, répartition des charges, ...) ainsi qu'une partie de la réactivité.

Cependant, certains phénomènes lui échappent. En outre, le cas du dioxygène qui devrait être diamagnétique d'après sa structure de LEWIS et qui, pourtant, présente des propriétés paramagnétiques. Ce phénomène ne sera expliqué que dans les années 1930 avec l'émergence de la théorie des **orbitales moléculaires** ayant connu un essor considérable suite au développement de la mécanique quantique et du modèle quantique de l'atome.

Plan du cours

I. Méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)	3
I.1 Cadre de l'étude	3
I.1.a L'approximation de BORN-OPPENHEIMER	3
I.1.b L'approximation orbitalaire	3
I.1.c L'orbitale moléculaire	4
I.1.d Résumé	4
I.2 Interactions de deux orbitales atomiques : cas de H_2	4
I.2.a Orbitales moléculaires de H_2	4
I.2.b Caractérisation des orbitales moléculaires	7
I.2.c Diagramme énergétique	7
I.2.d Relation diagramme-propriétés	8
I.2.e Énergie de stabilisation	9
I.3 Critères d'interactions entre deux OA	10
I.3.a Critère de recouvrement	10
I.3.b Critère énergétique	11
I.3.c Bilan	11
II. Diagramme d'OM de molécules diatomiques	11
II.1 Molécules de type A_2	11
II.1.a Diagramme de O_2	11
II.1.b Diagramme de N_2	13
II.2 Molécules de type AB	15
II.2.a Cas de HeH^+	15
II.2.b Cas de CO	16
III. Méthode des fragments	18
III.1 Principe	18
III.2 Construction du diagramme de BeH_2	19
III.3 Construction du diagramme de H_2O	20
Méthodes	23
Synthèse	24

I. Méthode CLOA (combinaison linéaire d'orbitales atomiques)

I.1 Cadre de l'étude

Les principes de la mécanique quantique vus pour les atomes sont repris pour les molécules. À la molécule étudiée est associée une fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ qui décrit les électrons et les noyaux des atomes. L'objectif est la détermination des fonctions d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ et des énergies associées à la molécule. Les fonctions « décrivent » le mouvement des électrons dans une espèce chimique, dans la mesure où le carré du module de la fonction ($|\Psi|^2$) représente la **densité de probabilité de présence** électronique.

La fonction d'onde moléculaire $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ est solution de l'équation de SCHRÖDINGER écrite cette fois pour la molécule :

$$\hat{H}\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \mathcal{E}\Psi(\vec{r}, \vec{R})$$

Comme pour l'atome polyélectronique, l'introduction de plusieurs électrons - et ici, plusieurs noyaux - impose des répulsions supplémentaires rendant la résolution impossible analytiquement. Des approximations doivent être faites au préalable.

I.1.a L'approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de BORN-OPPENHEIMER consiste à considérer que les électrons de la molécule se déplacent autour des noyaux supposés, eux, immobiles. Cela provient du fait que les noyaux sont **beaucoup plus lourds** que les électrons et permet de se limiter à l'étude de la fonction d'onde électronique de la molécule.

Considérons la fonction d'onde $\Psi(\vec{r}, \vec{R})$ avec $\vec{r}$ et $\vec{R}$ les vecteurs positions relatifs aux électrons et aux noyaux. L'approximation de BORN-OPPENHEIMER suppose que la fonction d'onde Ψ peut s'écrire sous forme **découplée** :

$$\Psi(\vec{r}, \vec{R}) = \Psi(\{\text{électrons}\})_{\text{noyaux fixes}} = \Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$$

La fonction $\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$ est la fonction d'onde associée au comportement des électrons en interaction avec les noyaux fixes. Dans la suite, nous limitons l'étude à celle de la fonction $\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$ qui décrit le comportement des **électrons**.

I.1.b L'approximation orbitale

Le principe de cette approximation est de supposer que la fonction d'onde polyélectronique $\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}}$ s'écrit comme un produit de fonctions d'onde mono-électroniques :

$$\Psi(\vec{r})_{\text{noyaux fixes}} = \varphi_1(\vec{r}_1)\varphi_2(\vec{r}_2)\dots\varphi_n(\vec{r}_n) = \prod_{\text{électrons } i}^n \varphi_i(\vec{r}_i)$$

Dans ce produit, chaque fonction φ_i ne dépend alors plus que de la position d'**un seul électron**. Ces fonctions monoélectroniques sont qualifiées d'**orbitales moléculaires**.

I.1.c L'orbitale moléculaire

Théorème : méthode CLOA

Avec la méthode de combinaison linéaire des orbitales atomiques (méthode CLOA), on considère que la fonction d'onde Ψ , qui décrit un électron de la molécule, peut s'écrire comme une **combinaison linéaire des orbitales atomiques** φ_i des différents atomes composant la molécule.

$$\varphi_i = \sum_j c_{i,j} \chi_j$$

Mais quelles orbitales atomiques utiliser pour chaque atome? La description la plus précise consisterait à prendre toutes les orbitales atomiques possibles mais il y en a une infinité par atome!

Propriété

Pour chaque atome, on retient les **orbitales atomiques de valence occupées** et les **orbitales atomiques de valence vides de même nombre quantique principal**.

I.1.d Résumé

Il est possible de s'y perdre avec toutes ces notations...

système réel	$\Psi(\{\text{électrons} + \text{noyaux}\})$
après BORN-OPPENHEIMER	$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_N)_{\text{noyaux fixes}}$
après approx. orbitaire	$\Psi(e_1, e_2, \dots, e_N)_{\text{noyaux fixes}} = \prod_{\text{électrons } i} \varphi_i(e_i)$
CLOA	$\varphi_i = \sum_{\text{OA}_j} c_{i,j} \chi_j$

I.2 Interactions de deux orbitales atomiques : cas de H_2

I.2.a Orbitales moléculaires de H_2

Pour obtenir les orbitales moléculaires de H_2 , on va combiner des OA des deux atomes d'hydrogène. Tout d'abord, il faut choisir les **orbitales à combiner**.

Il faut prendre en compte deux orbitales :

Propriété

En combinant n orbitales atomiques, n orbitales moléculaires sont obtenues.

🗨 **Remarque** : lorsque des diagrammes d'OM seront construits à partir d'un nombre important d'OA, vérifier que le nombre d'OM formées est égal au nombre d'OA qui interagissent sera un bon moyen de vérifier que l'on ne fait pas d'erreur.

Les OM obtenues doivent respecter la symétrie de la molécule en se combinant. Ici, seules deux combinaisons linéaires des OA $1s_A$ et $1s_B$ respectent la symétrie de la molécule H_2 :

⚙ Pour aller plus loin...

Sachant que deux orbitales atomiques $1s$ sont combinées, cela conduit à 2 orbitales moléculaires. Leur expression est :

$$\varphi = c_A 1s_A + c_B 1s_B$$

Il est possible d'exprimer le fait que la probabilité de trouver l'électron dans l'ensemble de l'espace vaut 1 :

$$\iiint |\varphi|^2 d\tau = 1$$

Soit :

$$\iiint (c_A^2 |1s_A|^2 + c_B^2 |1s_B|^2 + 2c_A c_B (1s_A 1s_B)) d\tau = 1$$

$$c_A^2 \underbrace{\iiint |1s_A|^2 d\tau}_{=1} + c_B^2 \underbrace{\iiint |1s_B|^2 d\tau}_{=1} + 2c_A c_B \underbrace{\iiint |1s_A 1s_B| d\tau}_{=S} = 1$$

- $\iiint |1s_i|^2 d\tau = 1$ ($i = A$ ou B) car les OA sont normalisées ;
- L'intégrale $S = \iiint (1s_A \times 1s_B) d\tau$ est appelée **intégrale de recouvrement** de l'orbitale $1s_A$ et $1s_B$.

Au sein d'une molécule homonucléaire, les deux atomes jouent des rôles équivalents : $1s_A = 1s_B$. Les coefficients sont donc égaux en valeur absolue : $|c_A| = |c_B| = C$ soit $c_A = c_B$ ou $c_A = -c_B$. Il vient donc :

$$2C^2 + 2SC^2 = 1 \quad \text{si } C_A = C_B$$

Soit :

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$$

Ou bien :

$$2C^2 - 2SC^2 = 1 \quad \text{si } C_A = -C_B$$

Soit :

$$C = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$$

On trouve alors l'expression des OM de H_2 :

$$\varphi_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}} (1s_A + 1s_B)$$

combinaison linéaire positive

et

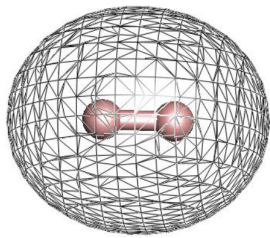
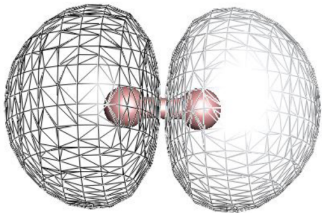
$$\varphi_- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}} (1s_A - 1s_B)$$

combinaison linéaire négative

Il existe deux types de représentation pour les OM :

- une représentation dite **conventionnelle** où les OA qui interagissent sont notées telles quelles et où la phase (*ie.* le signe de la fonction d'onde) est notifiée. Cette représentation nous aide pour reconnaître les caractéristiques de la fonction d'onde. En effet, deux lobes en opposition de phase est synonyme d'un recouvrement nul et donc d'une probabilité nulle de trouver l'électron.
- une représentation des **courbes d'isodensité** : l'enveloppe surfacique des régions où la probabilité de trouver l'électron est la plus grande est notifiée.

Il faut réussir à traduire le passage de l'une à l'autre :

représentation des courbes d'isodensité		
représentation conventionnelle		

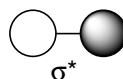
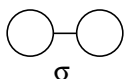
I.2.b Caractérisation des orbitales moléculaires

Définition : caractère liant et antiliant d'une OM

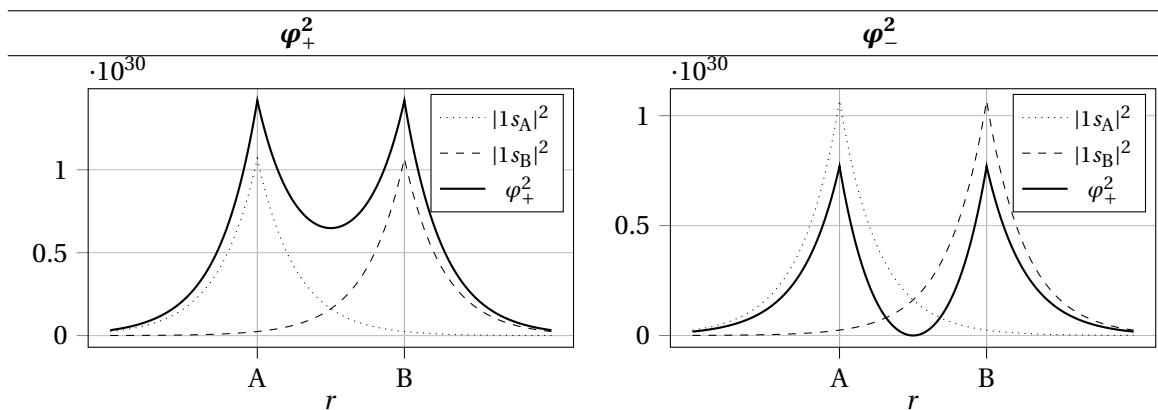
Une orbitale moléculaire est dite :

- **liante** lorsque les deux OA dont elle résulte sont **en phase** ;
- **antiliante** lorsque les deux OA dont elle résulte sont **en opposition de phase**.

On note conventionnellement par une étoile « * » les OM antiliantes :



Il faut garder à l'esprit que ces orbitales moléculaires représentent des **densités de probabilité de présence**. Comparons la probabilité de présence en fonction de la distance internucléaire r .



La densité électronique est importante :

- au niveau des deux atomes
- dans la région **inter-nucléaire**

La densité électronique est importante :

- au niveau des deux atomes
- de part et d'autre du segment **inter-nucléaire**

Définition : caractère σ ou π d'une OM

Une OM est dite de **type sigma** (σ) lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait **le long de l'axe internucléaire**.

Une OM est dite de **type pi** (π) lorsque le recouvrement entre les deux OA se fait **de part et d'autre de l'axe internucléaire**.

I.2.c Diagramme énergétique

Il est souvent utile de représenter ces OM sur un diagramme énergétique. L'énergie de l'OM liante est **plus faible** que celle des OA : il s'agit d'une interaction stabilisante. À l'inverse, l'énergie des OM antiliante est plus élevée que celle des OA : il s'agit d'une interaction **déstabilisante**.

I.2.d Relation diagramme-propriétés

Le diagramme permet de déduire des propriétés de la molécule. Par exemple, l'indice de liaison, noté i_ℓ permet de caractériser la liaison formée entre les deux atomes.

Définition : indice de liaison

L'**indice de liaison** i_ℓ est défini par

$$i_\ell = \frac{n - n^*}{2}$$

avec :

- n le nombre d'électrons dans les OM liantes;
- n^* le nombre d'électrons dans les OM antiliantes.

■ **Remarque** : plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est forte et courte.

Dans le cas de H_2 :

.....
.....
.....

De plus, ce modèle permet de déterminer des propriétés de magnétisme des molécules.

Définition : diamagnétisme/paramagnétisme

Une molécule est dite **diamagnétique** si, à l'état fondamental, tous ses électrons sont **appariés**.

Elle est dite **paramagnétique** si, à l'état fondamental, elle possède des électrons **célibataires**.

Dans le cas de H_2 :

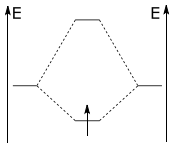
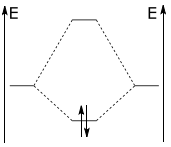
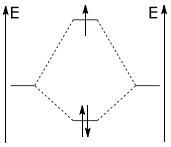
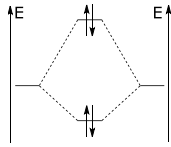
.....
.....

I.2.e Énergie de stabilisation

Le remplissage du diagramme permet de justifier l'existence d'une molécule. La formation de la molécule apporte une **stabilisation** par rapport aux atomes isolés.

Cette stabilisation vaut, dans le cas de H_2 , $\Delta\mathcal{E} = -2\mathcal{E}_+$.

À partir de ce modèle, il est possible de s'intéresser aux différents ions dérivés de H_2 .

molécule	H_2^+	H_2	H_2^-	H_2^{2-}
nombre d'e ⁻ de valence	1	2	3	4
diagramme d'OM				
configuration électronique	$(\Psi_+)^1$	$(\Psi_+)^2$	$(\Psi_+)^2(\Psi_-)^1$	$(\Psi_+)^2(\Psi_-)^2$
stabilisation ΔE	$-E_+ < 0$ Stable	$-2E_+ < 0$ Stable	$-2E_+ + E_-$ Indéterminé	$-2E_+ + 2E_- > 0$ Instable
indice de liaison i_ℓ	1/2	1	1/2	0
magnétisme	paramagnétique	diamagnétique	paramagnétique	sans objet

I.3 Critères d'interactions entre deux OA

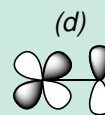
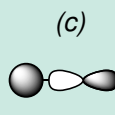
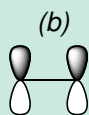
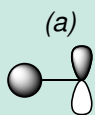
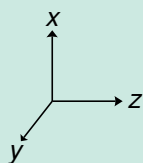
I.3.a Critère de recouvrement

Pour qu'il puisse y avoir une interaction d'un OA sur une autre OA, il faut que le recouvrement, appelé S, soit non nul. Un recouvrement non nul implique que les deux OA aient une même symétrie.

Pour cela, il faut recenser les symétries des OA.

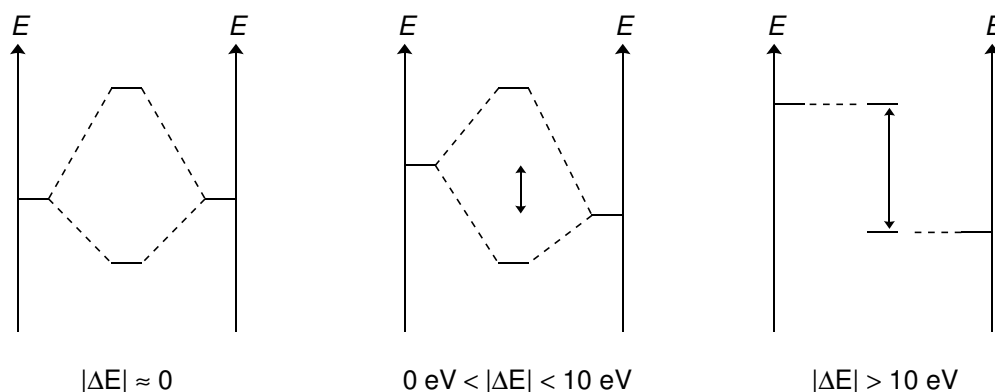
Application 1 : symétries et recouvrement

➤ Identifier les OA qui peuvent interagir entre elles. Indiquer s'il s'agit d'un recouvrement liant ou antiliant et s'il s'agit d'un recouvrement de type σ ou π .



I.3.b Critère énergétique

Les OA qui interagissent n'ont pas forcément la même énergie. Pour qu'il y ait une interaction, il faut que les OA soient énergétiquement proches avec un écart d'énergie inférieur à 10 eV.



I.3.c Bilan

Propriété : critères d'interaction de deux OA

Pour que deux orbitales atomiques interagissent et forment une orbitale moléculaire, il faut :

- qu'elles aient des **éléments de symétrie communs** (*ie.* que leur recouvrement soit non nul) ;
- qu'elles soient **proches énergétiquement** ($\Delta\mathcal{E} < 10 \text{ eV}$).

II. Diagramme d'OM de molécules diatomiques

II.1 Molécules de type A₂

II.1.a Diagramme de O₂

Les énergies des OA de valence de l'oxygène valent :

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{O}) = -28,7 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{2p}(\text{O}) = -13,6 \text{ eV}$$

- *Étude de l'écart énergétique s-p :*

.....
.....

Définition : diagramme non corrélé

Lorsque l'interaction $2s-2p$ est négligeable, on parle de diagramme **non corrélé**.

- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :

.....
.....

- Interactions à considérer :

*
*

- Construction du diagramme :

- Configuration électronique de O_2 à l'état fondamental :

.....

- *Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :*

.....

II.1.b Diagramme de N₂

Les énergies des OA de valence de l'azote valent :

$$\mathcal{E}_{2s}(\text{N}) = -20,3 \text{ eV} \quad \text{et} \quad \mathcal{E}_{2p}(\text{N}) = -14,5 \text{ eV}$$

- *Étude de l'écart énergétique s-p :*

.....

.....

Dans le cas, comme celui de N₂, où les OA 2s et 2p sont proches en énergie, il faut prendre en compte une interaction à quatre orbitales. Le système devient plus complexe.

Définition : diagramme corrélé

Lorsque l'interaction 2s-2p est **non négligeable**, on parle de diagramme **corrélé**.

- *Configurations électroniques et OA à prendre en compte :*

.....

.....

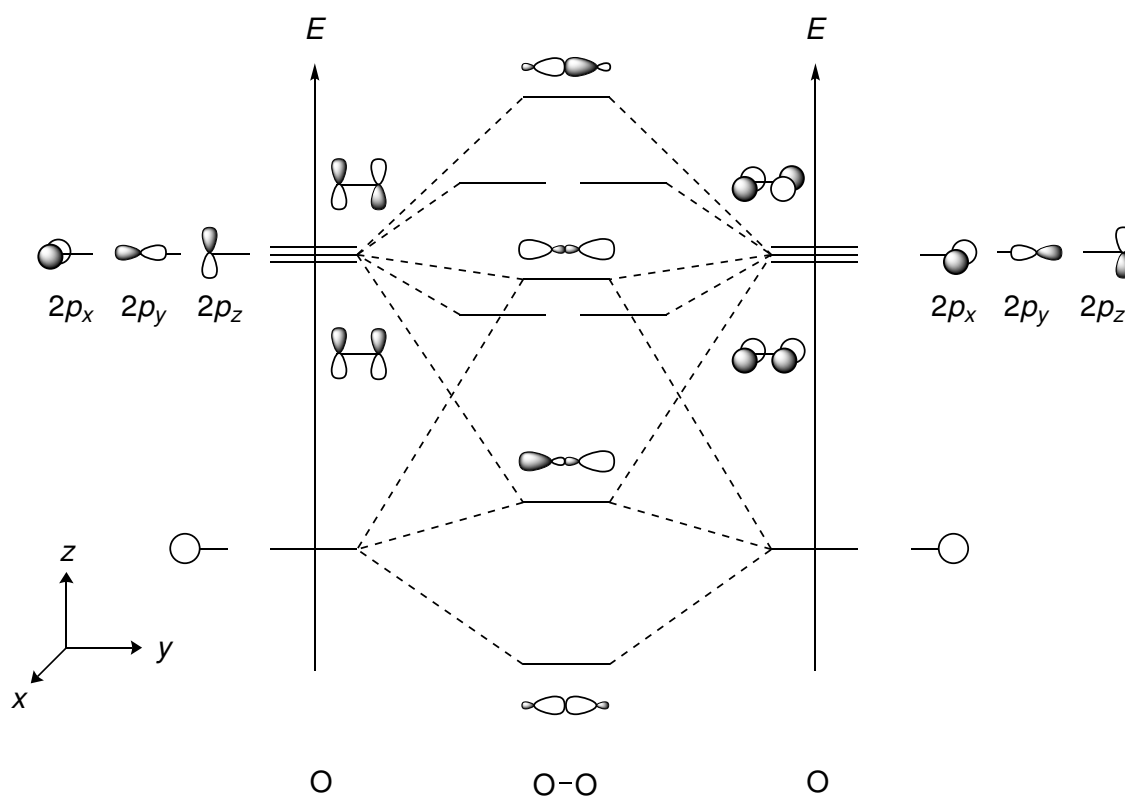
- *Interactions à considérer :*

*

*

*

- *Construction du diagramme :*



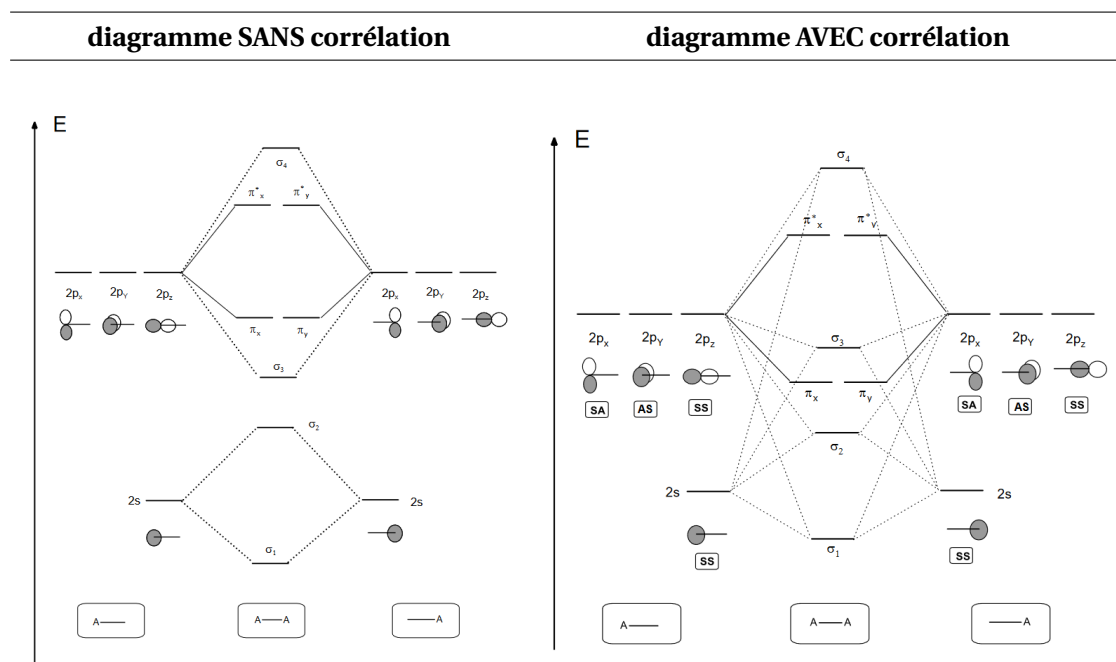
- *Configuration électronique de N_2 à l'état fondamental :*

.....

- *Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :*

.....

En comparant des diagramme d'OM avec et sans prise en compte de l'interaction s/p , on remarque que l'ordre énergétique des OM n'est pas le même : l'orbitale σ_3 a changé de position par rapport aux orbitales π liantes.



II.2 Molécules de type AB

On s'intéresse dans cette partie à la construction de diagrammes d'OM de molécule diatomique de type AB, c'est-à-dire de molécule hétéronucléaires. Le principe reste strictement le même, mais le seul changement concernera la position relative des orbitales atomiques qui n'ont, de fait, pas la même énergie.

Propriété : lien entre χ et l'énergie des OA

Plus un atome est **électronégatif** et plus ses orbitales atomiques sont **basses en énergie**.

II.2.a Cas de HeH^+

- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :

.....

.....

- *Interactions à considérer :*

*

*

- *Construction du diagramme :*

- *Configuration électronique de HeH^+ à l'état fondamental :*

.....

- *Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :*

.....

.....

II.2.b Cas de CO

- *Configurations électroniques et OA à prendre en compte :*

.....

- *Interactions à considérer :*

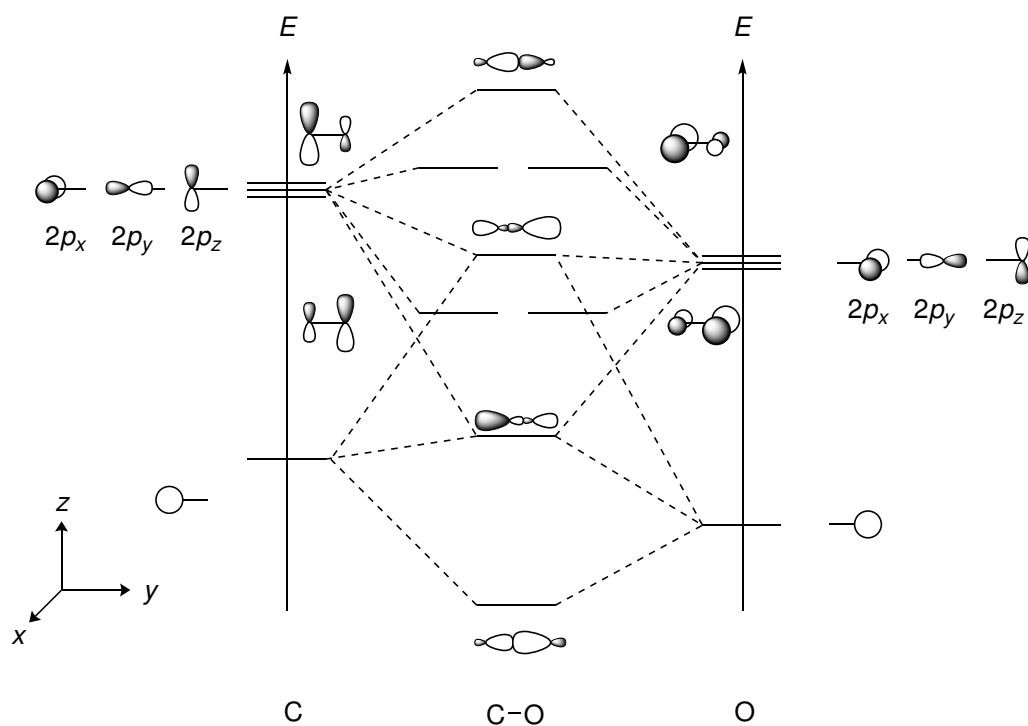
*

*

*

*

- *Construction du diagramme :*



- *Configuration électronique de CO à l'état fondamental :*

.....

- *Indice de liaison et lien avec schéma de LEWIS :*

.....

.....

III. Méthode des fragments

III.1 Principe

L'établissement des diagrammes d'OM des molécules diatomiques permet d'expliquer certaines **propriétés** inexplicables par la théorie de LEWIS. Comment étendre ces principes à la construction de diagrammes d'OM de molécules plus complexes?

Les approximations de BORN-OPPENHEIMER et orbitale sont toujours valables : la molécule est donc scindée en parties fictives, appelées *fragments*, dont les interactions des OM aboutissent aux OM de la molécule.

Définition : fragment

Un ***fragment*** est un groupe fictif d'atomes qui possède un maximum d'**éléments de symétrie communs** avec la molécule complète.

❗ **Remarque** : dans certains cas, plusieurs fragments sont possibles.

✍ Application 2 : fragmentation

- Après avoir identifié les plans de symétrie de la molécule d'eau, proposer une fragmentation cohérente de cette molécule.
- Même question pour BeH_2 .

Les règles à l'œuvre dans la construction des OM d'une molécule diatomique sont toujours valables.

III.2 Construction du diagramme de BeH₂

- Configurations électroniques et OA à prendre en compte :

.....

.....

- Schéma de LEWIS et géométrie de BeH₂ :

- Fragmentation de BeH₂ :

- Diagrammes d'OM des différents fragments :

- Éléments de symétrie de BeH₂ :

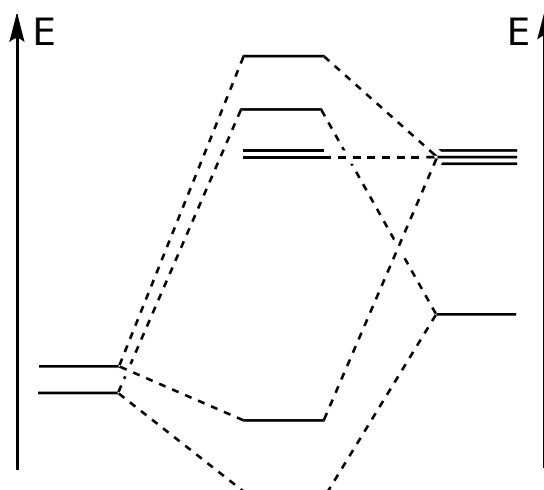
	orbitales du fragment ...				orbitales du fragment ...	
plan						
bilan						

- Interactions à considérer :

*

*

- *Diagramme d'OM de BeH_2 :*



- *Configuration électronique de BeH_2 à l'état fondamental :*

.....

- *Adéquation diagramme d'OM/schéma de LEWIS :*

.....

.....

III.3 Construction du diagramme de H_2O

- *Configurations électroniques et OA à prendre en compte :*

.....

.....

- *Schéma de LEWIS et géométrie de H_2O :*

- *Fragmentation de H_2O :*

- Diagrammes d'OM des différents fragments :

- Éléments de symétrie de H_2O :

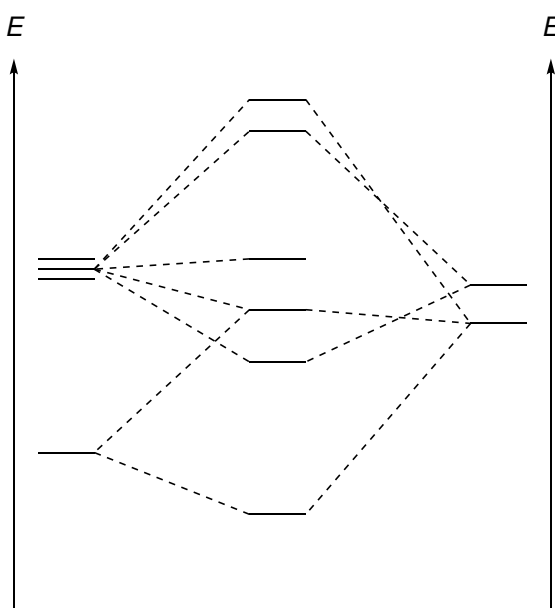
	orbitales du fragment ...				orbitales du fragment ...	
plan						
bilan						

- Interactions à considérer :

*

*

- Diagramme d'OM de H_2O :



- *Configuration électronique de H_2O à l'état fondamental :*

.....

- *Adéquation diagramme d'OM/schéma de LEWIS :*

.....

.....

MÉTHODES

Méthode 1 : construction d'un diagramme d'orbitales moléculaires

1. Représenter la molécule dans un repère orthonormé.
2. Recenser les OA de valence qui participent à la molécule.
3. Établir les OA qui peuvent interagir en respectant :
 - le critère de recouvrement (au besoin, établir les symétries).
 - le critère énergétique ($\Delta\mathcal{E} < 10$ eV).
 - identifier la nature du recouvrement (axial σ ou latéral π).
4. Construire le diagramme énergétique :
 - en plaçant de part et d'autre du diagramme la position énergétique des orbitales. **Plus l'électronégativité est élevée et plus les OA de valence sont basses en énergie.**
 - en plaçant les OA qui n'interagissent pas à la même énergie dans la molécule que dans l'atome.
5. Vérifier que $n_{OA} = n_{OM}$.
6. Identifier la nature des OM : liante, antiliante, non liante ainsi que σ ou π .
7. Représenter les OM : la contribution d'une OA d'un atome est d'autant plus grande que l'OM est énergétiquement proche de cet atome.
8. Compléter le diagramme d'OM avec le nombre d'électrons de valence total.
9. Dédire du diagramme d'éventuelles propriétés : indice de liaison, caractère paramagnétique ou diamagnétique, propriétés nucléophiles ou électrophiles, etc.

→ exercices **Q2.3, Q2.4, Q2.5, Q2.7**

Méthode 2 : déterminer quelles OA interagissent

1. Dessiner la molécule avec un repère **orienté**.
2. Lister les **éléments de symétrie** de la molécule.
3. Dresser un tableau content toutes les OA à prendre en compte et les plans de symétrie de la molécule.
4. Dans chaque case, indiquer si l'OM est **symétrique** (S) ou **antisymétrique** (A) par rapport au plan de symétrie considéré.
5. Les OA ayant les mêmes propriétés de symétrie par rapport à tous les éléments de symétrie interagissent ensemble.

→ exercices **Q2.1, Q2.3, Q2.4, Q2.5, Q2.7**

SYNTHÈSE

Les « savoirs »

- ☞ Qu'est-ce que la méthode CLOA?
- ☞ Quelles sont les orbitales atomiques retenues pour former des orbitales moléculaires?
- ☞ Combien obtient-on d'orbitales moléculaires en combinant n orbitales atomiques?
- ☞ Définir une orbitale liante. Définir une orbitale antiliante.
- ☞ Définir une orbitale de type σ et une orbitale de type π .
- ☞ Définir l'indice de liaison d'une molécule diatomique.
- ☞ Définir une molécule diamagnétique et une molécule paramagnétique.
- ☞ Énoncer les deux critères d'interactions de deux orbitales atomiques.
- ☞ Définir un diagramme corrélé. Définir un diagramme non corrélé.
- ☞ Comment évolue l'énergie des orbitales avec l'électronégativité?
- ☞ Définir un fragment.

Les « savoir-faire »

- ✎ Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dihydrogène H_2 : choix des OA à prendre en compte, représentation de ces OA, diagramme d'OM complet, indice de liaison.
- ✎ Diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de dihydrogène O_2 : choix des OA à prendre en compte, représentation de ces OA, diagramme d'OM complet, indice de liaison.
- ✎ Diagramme d'orbitales moléculaires d'une molécule AB fourni : idem sans la construction, mais interprétation du diagramme, représentation éventuellement des traits de construction.
- ✎ Méthode des fragments : présentation générale de la méthode, fragmentation d'une molécule simple, établissement du diagramme d'OM par justification des symétries.
Exemples de molécules simples sur AH_2 linéaire.