

Théorie des orbitales moléculaires et théorie des bandes

1. Introduction
2. Molécules diatomiques homonucléaires de la 1^{ère} période du tableau périodique
3. Molécules diatomiques homonucléaires de la 2^{ème} période du tableau périodique
4. Théorie des bandes

QUESTION: O_2 (ℓ) peut être piégé entre les pôles d'un aimant mais pas N_2 (ℓ)



In absence of external magnetic field



In presence of external magnetic field



O_2 est une molécule paramagnétique

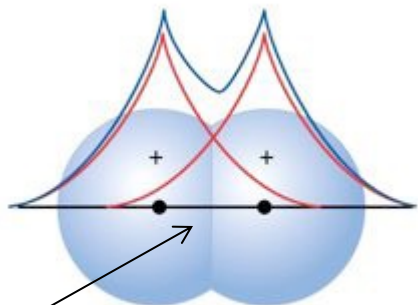
La théorie des orbitales moléculaires

Orbitale moléculaire : Combinaison linéaire d'orbitales atomiques

* Cette théorie considère que les électrons sont délocalisés sur toute la molécule et nécessite souvent une approche computationnelle. Dans ce cours nous adoptons un point de vue qualitatif

Molécule de dihydrogène (H_2)

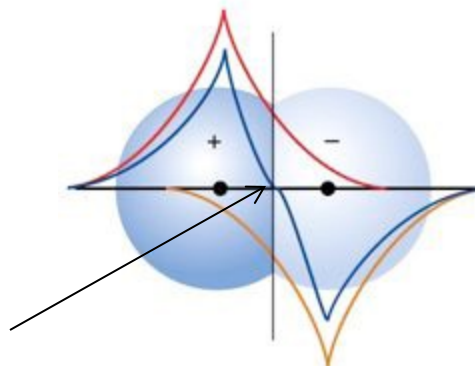
$$Y_s = H_a(1s) + H_b(1s)$$



Grande probabilité de présence des électrons

Energie plus basse que celle des orbitales atomiques => orbitale liante σ_{1s}

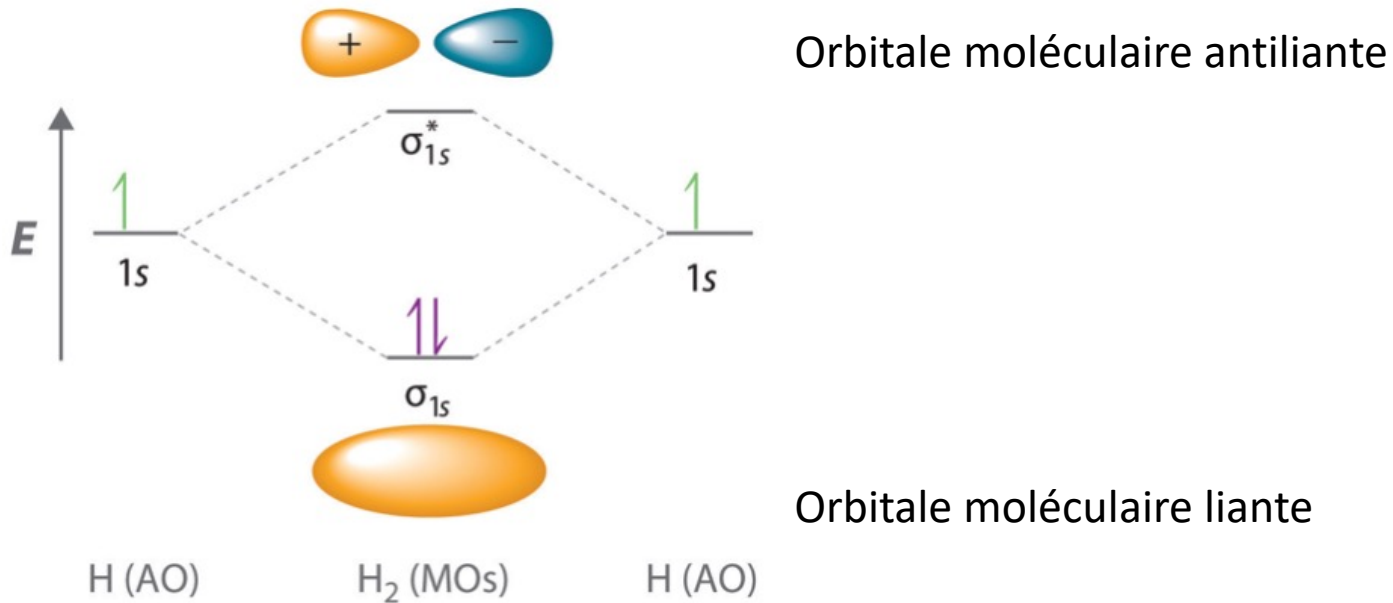
$$Y_s = H_a(1s) - H_b(1s)$$



Région d'amplitude diminuée

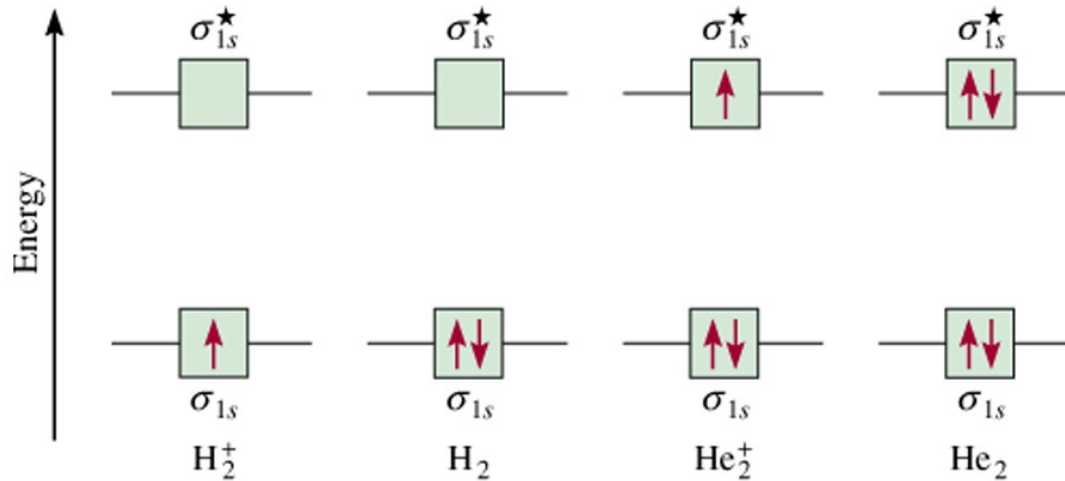
Energie plus élevée que celle des orbitales atomiques => orbitale anti-liante σ_{1s}^*

Diagramme d'orbitales moléculaires de H₂



Remplissage des orbitales moléculaires : même règle que pour les orbitales atomiques (on commence par les niveaux d'énergie les plus bas, + principes de Pauli et de Hund)

Remplissage des orbitales moléculaire s_{1s} et s^*_{1s} avec 1 à 4 électrons

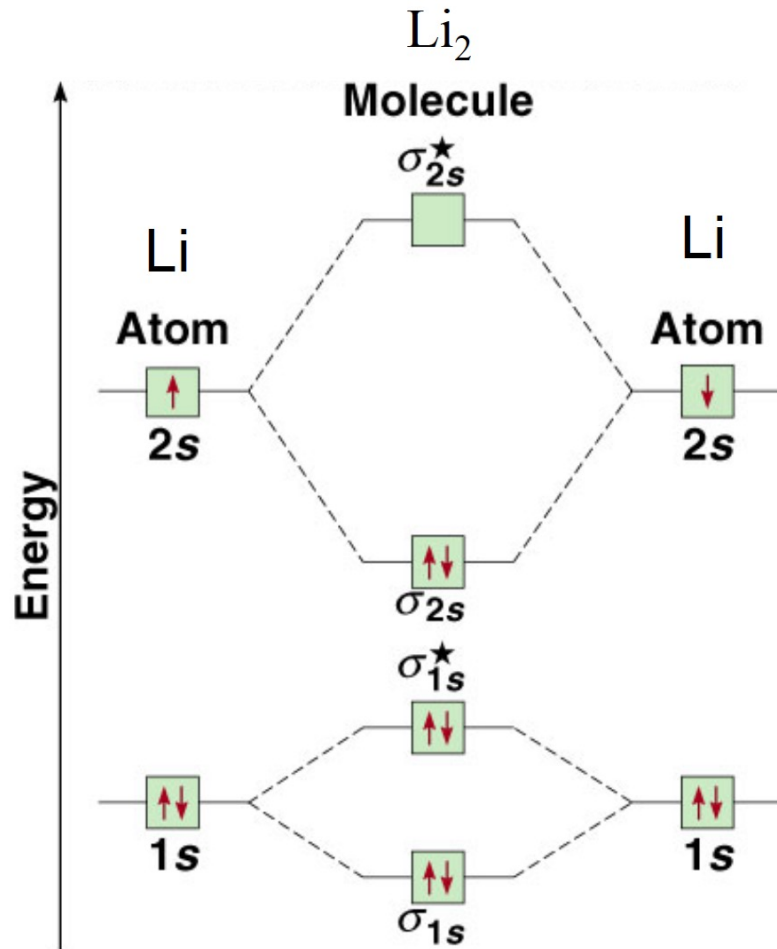


	H_2^+	H_2	He_2^+	$He_2^{*instable}$
Longueur de liaison (pm)	106	74	108	298
Enthalpie de (dissociation) de liaison (kJ/mol)	254	436	230	0.076
Ordre de liaison	0.5	1	0.5	0

$$O.L. = \frac{\text{différence entre nombre d'électrons dans orbitales liantes et antiliantes}}{2}$$

* He_2 est instable. La liaison n'est pas covalente mais est due à des dipôles induits

Ce principe s'étend aux molécules de la 2^{ème} période

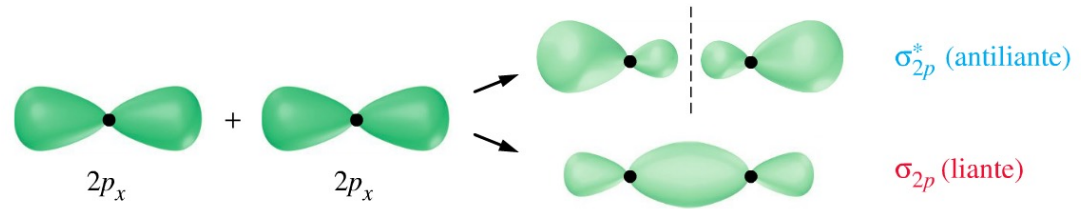


On voit que seuls les électrons de valence sont importants. Les orbitales liantes et antiliantes des couches internes sont toutes remplies.

OM résultant de la combinaison des orbitales atomiques 2p

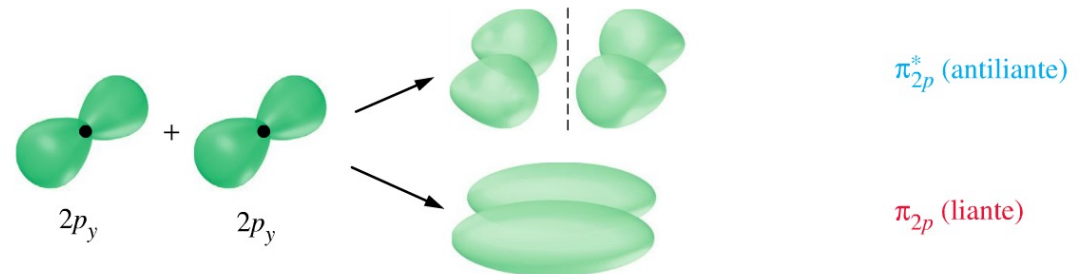
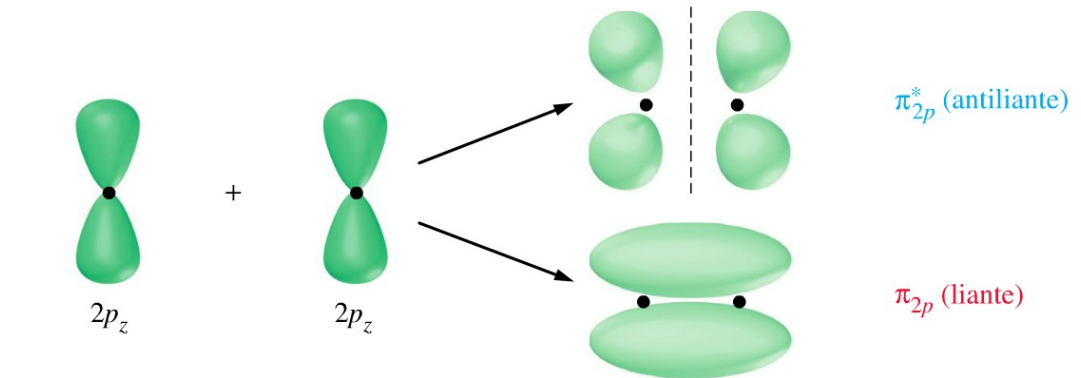
Recouvrement axial

Liaison σ



Recouvrement latéral

Liaison π



Inversion énergétique
 π_{2p} et σ_{2p}



	Li ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	
$\sigma_{2p_x}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	$\sigma_{2p_x}^*$
$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	$\pi_{2p_y}^*, \pi_{2p_z}^*$
σ_{2p_x}	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	π_{2p_y}, π_{2p_z}
π_{2p_y}, π_{2p_z}	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/> <input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	σ_{2p_x}
σ_{2s}^*	<input type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	σ_{2s}^*
σ_{2s}	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	<input checked="" type="checkbox"/>	σ_{2s}
Bond order	1	1	2	3	2	1	
Bond length (pm)	267	159	131	110	121	142	
Bond energy (kJ/mol)	104.6	288.7	627.6	941.4	498.7	156.9	
Magnetic properties	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	Diamagnetic	Paramagnetic	Diamagnetic	

Be₂ ?

Li-Li

B-B

C=C

N≡N

O=O

F-F

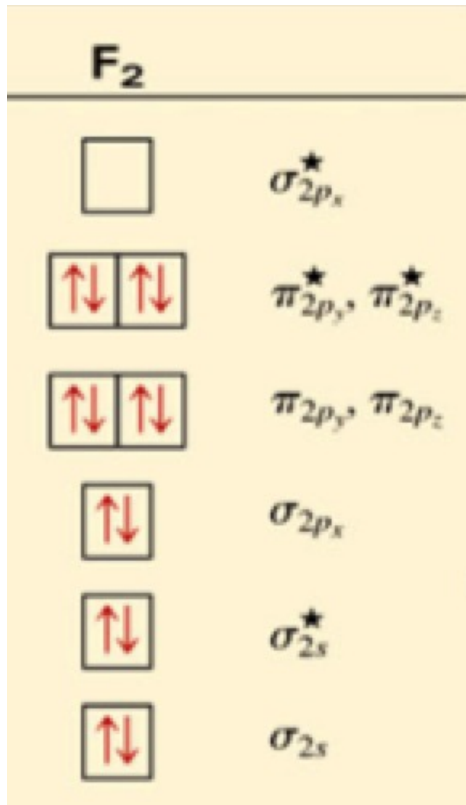
ORDRE DE LIAISON

Nombre d'électrons dans des OM liantes – nombre d'électrons dans OM antiliantes)

2

Ordre de liaison		
0	He ₂ , Be ₂ , Ne ₂	Pas de gain de stabilité La molécule n'existe pas
1	H ₂ , Li ₂ , F ₂ , O ₂ ²⁻	
2	O ₂ ,	
3	N ₂ ,	Très stable

Question



Ecrivez les ions ou molécules suivantes, F_2 , F_2^+ , F_2^- selon l'ordre croissant de leur énergie de liaison

1. $F_2 < F_2^+ < F_2^-$
2. $F_2^+ < F_2 < F_2^-$
3. $F_2^- < F_2 < F_2^+$
4. $F_2^- = F_2^+ < F_2$

Théorie des bandes

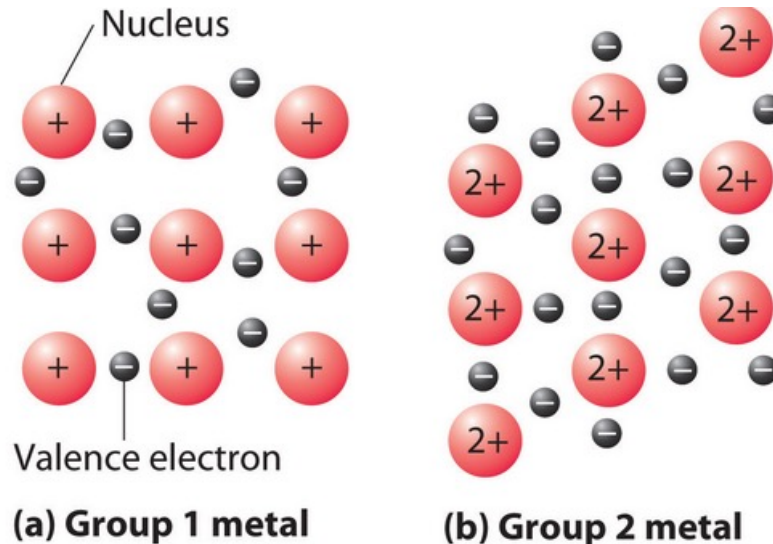
C'est une théorie des orbitales moléculaires pour cristaux métalliques développée par Felix Bloch avant l'approche générale de la liaison chimique délocalisée. Elle remplace le modèle simpliste du gaz d'électrons libres.

Les électrons sont certes délocalisés mais il y a des restrictions dues à la physique quantique:

- Ils doivent occuper des orbitales (Schrödinger)
- principe d'exclusion de Pauli

Métal: un modèle simplifié

modèle du gaz d'électrons libres (Drude-Lorentz): adaptation de la théorie cinétique des gaz



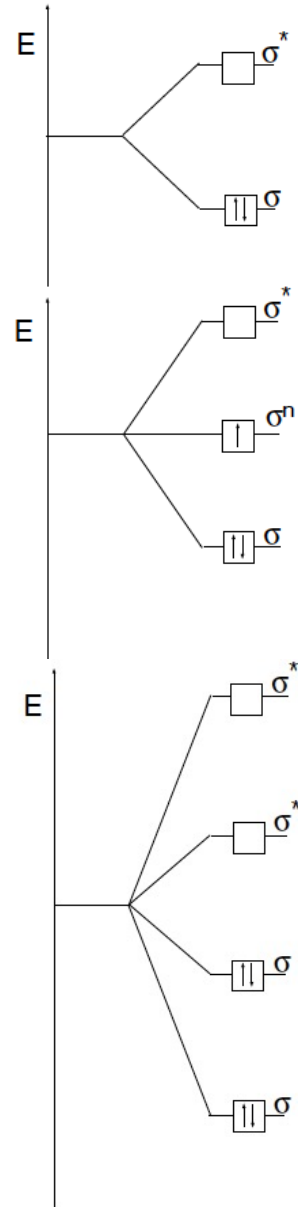
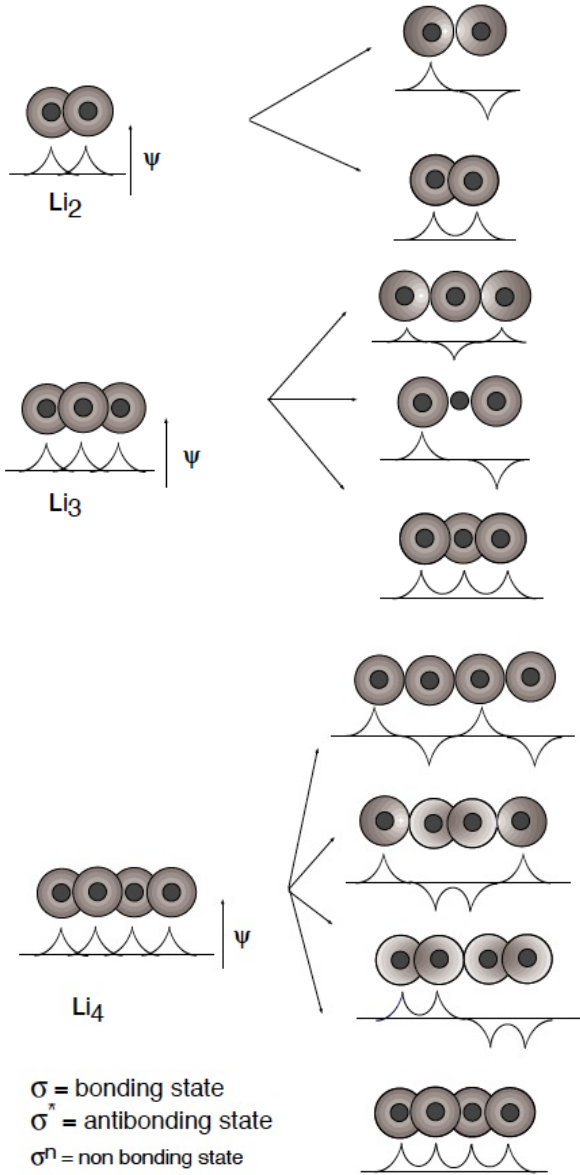
Explique **qualitativement** les propriétés des métaux

- Conductivité électrique
- Conductivité thermique
- Malléabilité (contrairement à un solide ionique, le déplacement d'un plan cristallin n'engendre pas de répulsion électrostatique)

Limites:

- Pas de restriction quantique Orbitales, principe d'exclusion Pauli
- Mauvaise estimation quantitative des propriétés métalliques en fonction de la température. (C_p , conductivité)

Simplification: chaîne moléculaire de Li (1D)



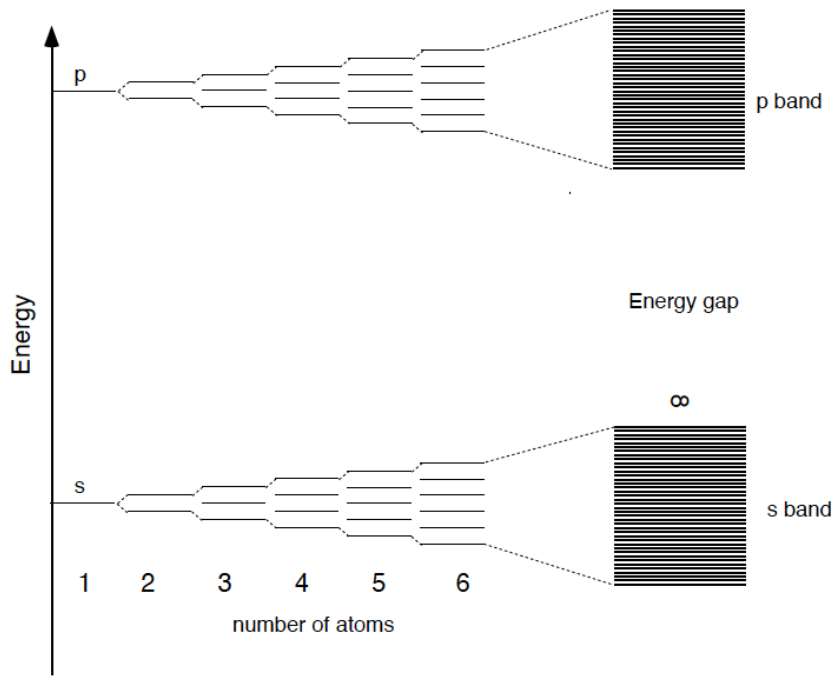
Orbitales atomiques 2s

Li₂: observé en phase gazeuse

Li₃: hypothétique

Li₄

chaîne moléculaire linéaire (1D) de Li.

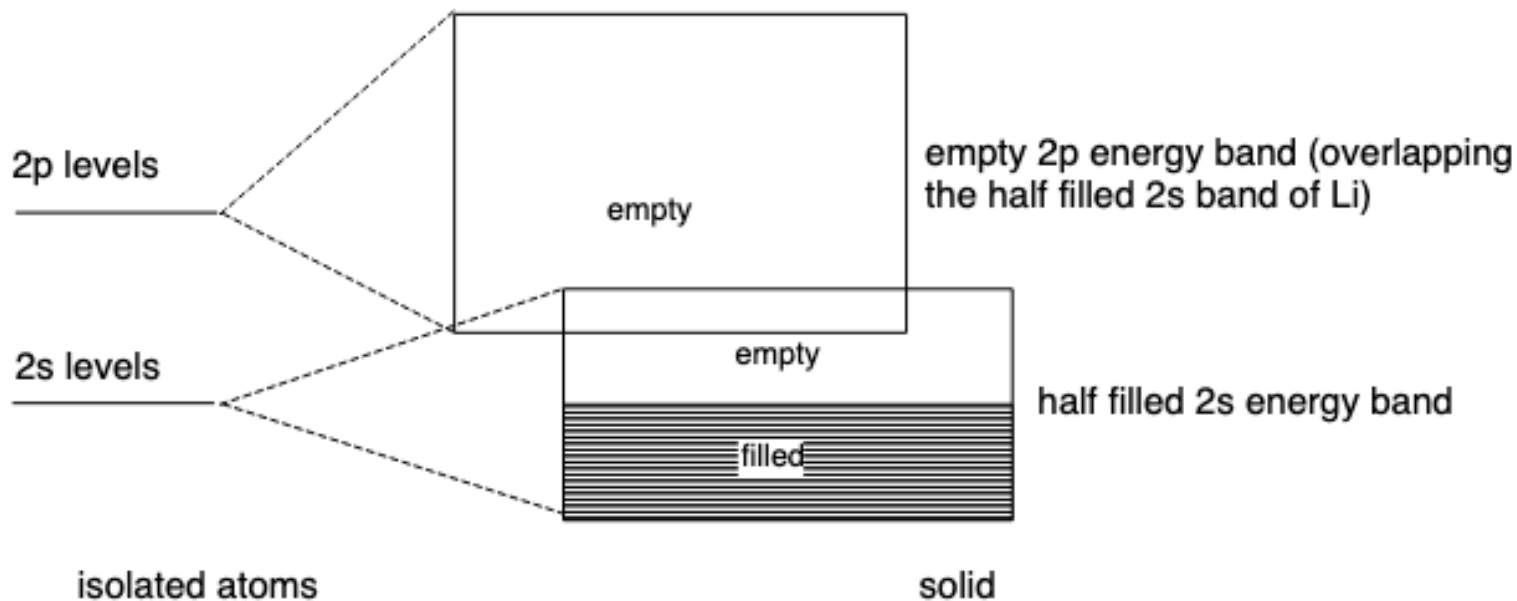


vide

Bande à moitié remplie
C'est à la fois une bande de
valence et une bande de
conduction.

- Dans un cristal il y a le même nombre d'orbitales moléculaires que d'orbitales atomiques. Le modèle 1D se généralise à 3 D.
- Pour N atomes de Li, il y a N orbitales moléculaires ($N/2$ OM liantes et $N/2$ OM antiliantes)
- Les électrons sont groupés en paires par orbitale moléculaire.
- La différence d'énergie entre deux orbitales moléculaires successives est extrêmement faible et on peut considérer qu'ils forment une bande continue.

Recouvrement entre la bande obtenue à partir des 2s et celle des 2p

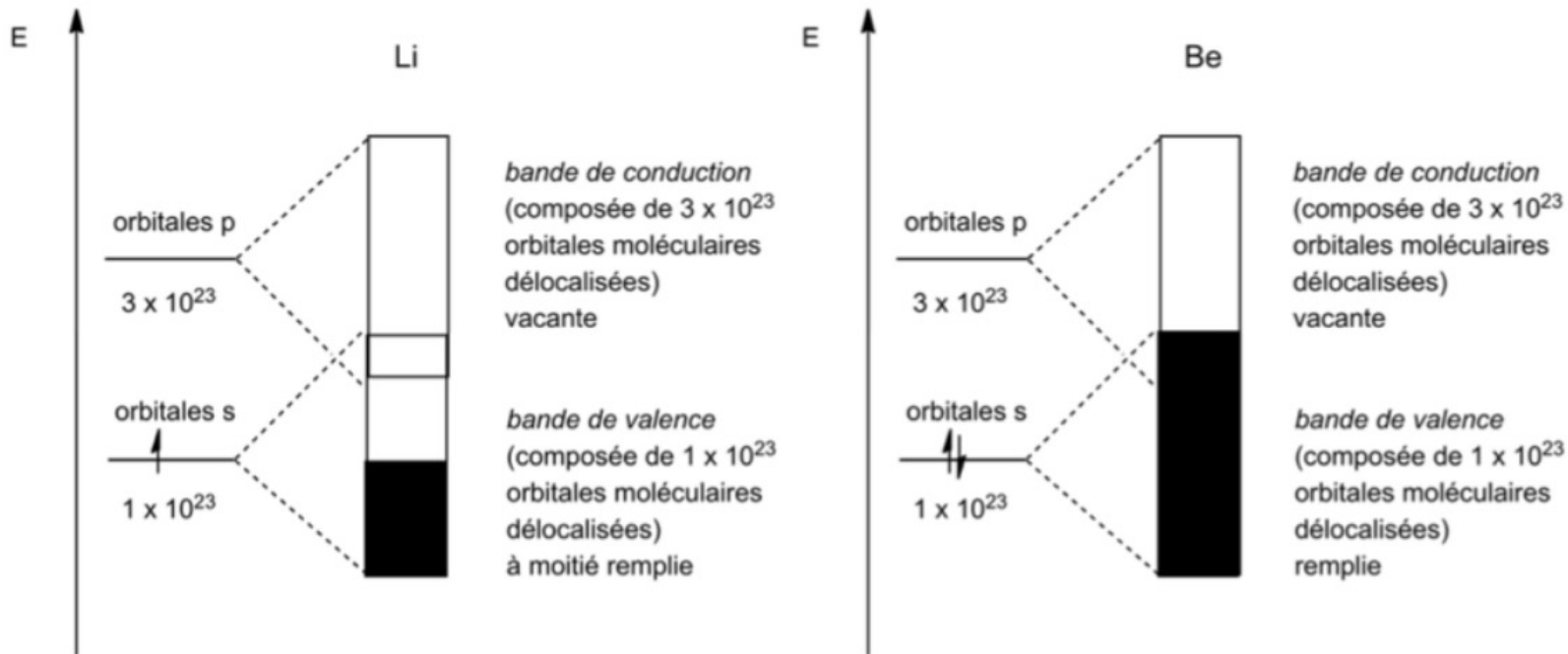


Le recouvrement des 2 bandes n'est pas nécessaire pour expliquer la conductivité électrique de Li (VB à moitié remplie à 0K) mais est nécessaire pour Be (VB complètement remplie).

La conductivité nécessite une bande partiellement occupée (avec des niveaux accessibles vides)

Théorie des bandes : métaux

Recouvrement de la bande obtenue par les orbitales 2 s et les orbitales 2 p

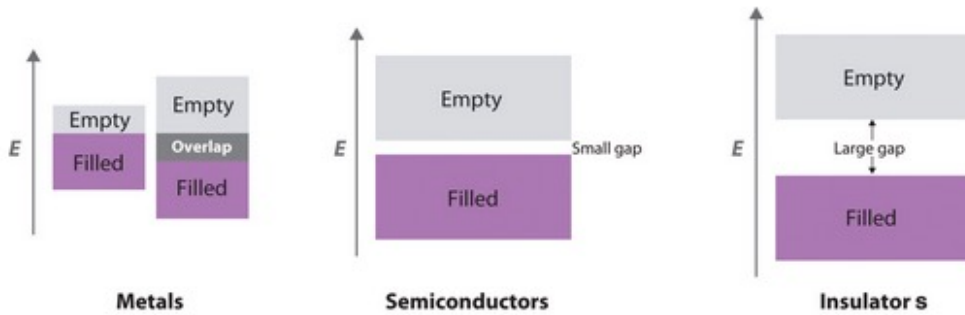


Bande valence à moitié remplie
VB à partir des orbitales atomiques 2s

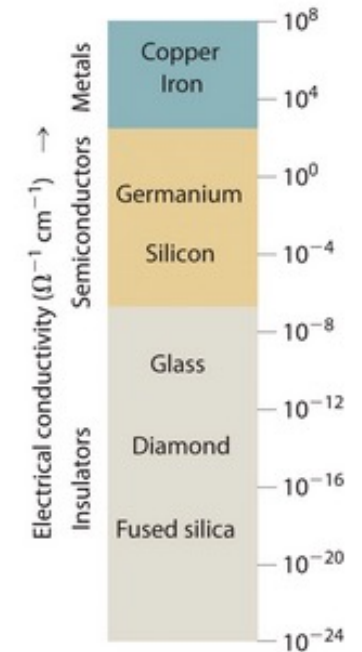
Recouvrement de VB remplie
avec **bande de conduction** CB vide

Il faut une bande partiellement remplie (bande de conduction) pour conduire l'électricité
Conductivité dépend de la probabilité des électrons d'être dans la bande de conduction

Théorie des bandes: métaux, semi-conducteurs ou isolants



La distinction entre un semi-conducteur et un isolant dépend de la grandeur de la bande interdite. Arbitrairement, si $E_g > 5$ eV, on considère que c'est un isolant



Plusieurs propriétés macroscopiques des métaux cristallins sont expliqués par la théorie des bandes

- **Grande malléabilité:**
liaison métallique permet des défauts de structure sans répulsion électrostatique supplémentaire
- **Conductivité électrique élevée :**
Il existe des niveaux électroniques facilement accessibles (faible énergie thermique ou électrique nécessaire)
Grande mobilité des électrons délocalisés dans des orbitales moléculaires qui couvrent tout le cristal
- **Conductivité thermique élevée :**
Grande mobilité des électrons délocalisés (effet principal).
Il y a aussi un effet des vibrations atomiques (effet plus important dans un cristal que dans un milieu désordonné)
- **Aspect brillant (grand pouvoir réfléchissant):**
absorption + réémission des photons
électrons photoexcités reviennent à l'état fondamental en émettant de la lumière (généralement gris)