
ESSENTIEL MQ 02

Les orbitales moléculaires sont construites comme combinaisons linéaires d'orbitales atomiques (méthode OMCLOA). Deux critères servent à déterminer quelles orbitales contribuent à la même orbitale moléculaire :

- elles sont d'énergies proches ;
- elles présentent un recouvrement non nul.

On dit alors que ces deux orbitales interagissent (et non « réagissent ») pour former des orbitales moléculaires.

L'interaction de deux orbitales (atomiques, mais aussi de fragment par la suite) conduit à deux orbitales moléculaires : une liante plus basse en énergie, une antiliante plus haute en énergie.

Pour une diatomique on distingue deux types d'orbitales moléculaires :

- celles présentant une symétrie de révolution, issues d'un recouvrement dit axial, appelées orbitales σ ;
- celles possédant un plan nodal contenant l'axe internucléaire, issues d'un recouvrement dit latéral, appelées orbitales π .

On peut calculer pour une diatomique un indice de liaison :

$$il = \frac{n - n^*}{2}$$

avec n le nombre d'électrons peuplant des orbitales moléculaires liantes, et n^* le nombre d'électrons peuplant des orbitales moléculaires antiliantes.

Les orbitales moléculaires sont peuplées par ordre croissant d'énergie. L'orbitale peuplée la plus haute en énergie est appelée HO (haute occupée), l'orbitale vacante la plus basse en énergie est appelée BV (basse vacante). Ces orbitales sont appelées orbitales frontalières.

D'après la théorie de Fukui, l'analyse des orbitales frontalières permet de prédire des caractéristiques (cinétique, régiosélectivité, stéréosélectivité) de certaines réactions, dites sous contrôle frontalier (cas particulier de contrôle cinétique).

Pour construire le diagramme d'OM de molécules contenant plus de deux atomes, on peut procéder par fragmentation : on découpe successivement la molécule en parties dont on sait déterminer les orbitales (dites orbitales de fragment).