

Chimie quantique

Chapitre 2 : Orbitales moléculaires

Savoir	Savoir faire
Approximation CLOA : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques	Exprimer l'orbitale moléculaire à l'aide des orbitales atomiques constituantes
Diagrammes d'énergie de molécules diatomiques	Représenter le diagramme d'énergie, déterminer si les OM si liantes, non liantes, antiliantes, remplir le diagramme avec les électrons
Orbitales frontières	Déterminer la HO et la BV
Indice de liaison	Calculer l'indice de liaison et comparer au modèle de Lewis
Méthode des orbitales de fragments	Justifier les deux fragments utilisés pour étudier une molécule

Introduction

Les questions qui ont été abordées pour les atomes doivent désormais être transposées aux molécules. L'impossibilité de résolution analytique de l'équation de Schrödinger impose la recherche de méthodes de résolution approchée afin de déterminer les **orbitales moléculaires** permettant de décrire l'état quantique des électrons au sein d'une molécule.

I) Etude de la molécule de dihydrogène

1) Système étudié et approximations

Système :

Approximation CLOA : Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques :

Approximation CLOA : elle consiste à construire les orbitales moléculaires Ψ (OM) par combinaison linéaires des orbitales atomiques φ_i (OA) des atomes composant l'édifice :

$$\Psi = \sum_i c_i \varphi_i$$

Normalisation : Les OM Ψ sont construites normées : $\int_{\text{espace}} |\Psi|^2 d\tau = 1$.

2) Expression des OM

Méthode : On va chercher à exprimer les OM Ψ par combinaisons des OA $1s_1$ et $1s_2$ de la molécule H_2 . On va ensuite normaliser l'OM et chercher à interpréter l'équation obtenue en termes de probabilité de présence. **On formera autant d'OM qu'il y a d'OA.**

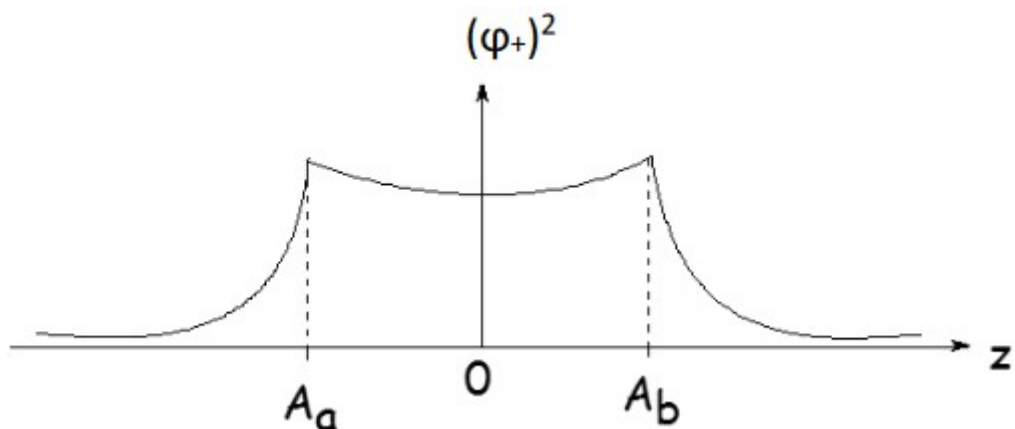
Recouvrement : L'intégrale de recouvrement entre les OA φ_i et φ_j est :

$$S = \int_{\text{espace}} \varphi_i \cdot \varphi_j \cdot d\tau$$

3) Représentation des OM

Orbitale liante :

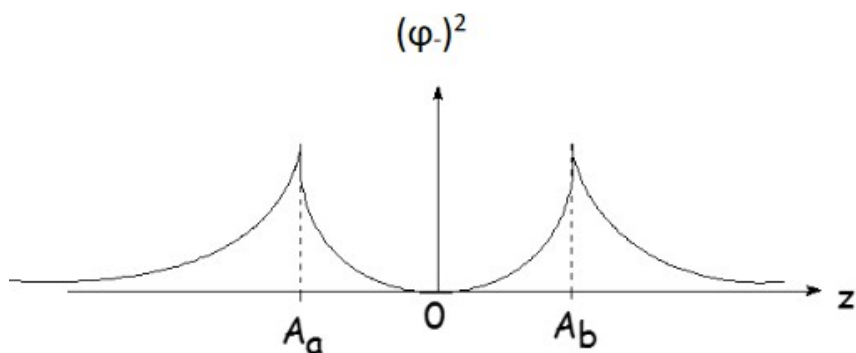
- Expression :
- Signe du recouvrement :
- Densité de probabilité de présence :



- Représentation :

Orbitale anti-liante :

- Expression :
- Signe du recouvrement :
- Densité de probabilité de présence :



- Représentation :

4) Diagramme d'interaction

Les énergies des OM liantes et anti-liantes sont obtenues en injectant leurs expressions dans l'équation de Schrödinger.

Diagramme d'énergie : L'axe énergétique est vertical, orienté vers le haut. Les niveaux d'énergies des OM sont représentés par de courtes lignes horizontales au centre du diagramme. Les niveaux d'énergie des OA sont représentés sur les deux cotés du diagramme. Des lignes en pointillés connectent les niveaux d'énergies des OM avec les niveaux d'énergie des OA à partir desquelles elles sont formées.

Orbitales frontières :

- HO : Haute Occupée. Il s'agit de l'orbitale possédant des électrons la plus haute en énergie.
- BV : Basse Vacante. Il s'agit de l'orbitale vide la plus basse en énergie.

Indice de liaison : il s'agit du nombre de liaisons chimiques entre une paire d'atomes :

$$i = \frac{N(\text{électrons liants}) - N(\text{électrons anti-liants})}{2}$$

II) Etude de différentes molécules homonucléaires

1) Etude de He₂

OA :

2) Interactions à envisager pour les molécules A₂ de la deuxième période

Interactions s/s

Interactions p/p

Interactions s/p

Globalement, il y a **interactions entre OA de même symétrie et proches en énergies** :

- OA s/s.
- OA p/p de mêmes axes.
- OA s/p si l'interaction est axiale.

On aura un recouvrement de type σ pour une interaction axiale avec un axe de symétrie et une interaction de type π pour une interaction où apparaît un plan d'antisymétrie.

3) Construction du diagramme d'orbitales moléculaires

Remarque : Les OM de même niveau d'énergie sont dites dégénérées.

4) Etude du dioxygène

OA :

OM :

HO et BV :

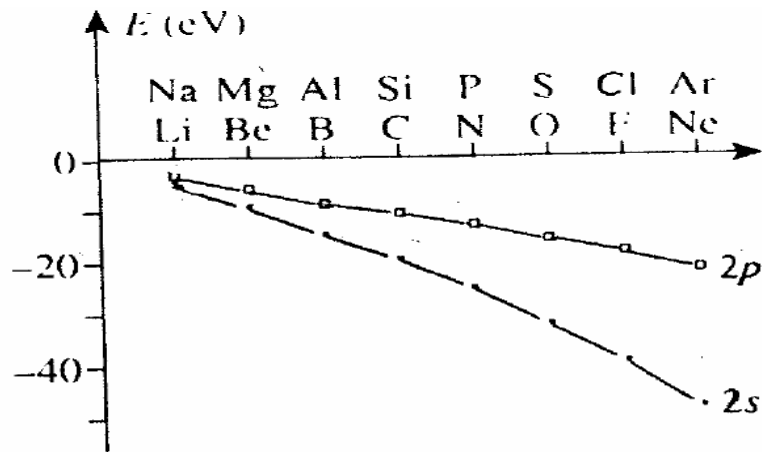
Indice de liaison :

5) Propriétés des éléments de la seconde période

Diamagnétisme: il s'agit d'une des nombreuses manifestations du magnétisme. Les électrons ont une tendance naturelle à se regrouper par paires aux moments magnétiques opposés. Le magnétisme global du matériau est alors nul. Mais, s'il est soumis à un champ magnétique extérieur, le matériau s'aimante légèrement. Son moment magnétique est opposé à la direction du champ extérieur qui, de fait, le repousse. Une molécule possédant **tous ses électrons appariés** est diamagnétique.

Paramagnétisme : propriété des corps de s'aimanter faiblement dans le sens du champ magnétisant quand ils y sont placés. Le paramagnétisme peut se rencontrer chez les éléments dont les **couches électroniques extérieures sont incomplètes**, cas des métaux alcalins, du cuivre, argent, or, des terres rares, etc.

X_2	N_e	CONFIGURATION	MAGNÉTISME	O.L.	TYPE	E_1 (kJ.mol ⁻¹)	d (pm)
Li ₂	2	σ_s^2	D	1	1 σ	-104	267
Be ₂	4	$\sigma_s^2\sigma_s'^2$	-	0	-		-
B ₂	6	$\sigma_s^2\sigma_s'^2\pi_x^1\pi_y^1$	P	1	1 π	-288	159
C ₂	8	$\sigma_s^2\sigma_s'^2\pi_x^2\pi_y^2$	D	2	2 π	-599	124
N ₂	10	$\sigma_s^2\sigma_s'^2\pi_x^2\pi_y^2\sigma_z^2$	D	3	1 σ + 2 π	-941	110
O ₂	12	$\sigma_s^2\sigma_s'^2\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x'^1\pi_y'^1$	P	2	1 σ + 1 π	-493	121
F ₂	14	$\sigma_s^2\sigma_s'^2\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x'^2\pi_y'^2$	D	1	1 σ	-156	142
Ne ₂	16	$\sigma_s^2\sigma_s'^2\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x'^2\pi_y'^2\sigma_z'^2$	-	0	-		-



Évolution des niveaux d'énergie ns et np des éléments des deuxième et troisième périodes.

III) Molécules diatomiques hétéronucléaires

1) Construction des orbitales moléculaires

On doit tenir compte de la **différence d'énergie des orbitales atomiques** :

- plus la différence d'énergie est importante et plus le recouvrement est faible,
- une OM est formée majoritairement sur l'OA la plus proche en énergie.

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

2) **Dissymétrie des OM**

L'OM formée est majoritairement développée sur l'OA la plus proche en énergie.

Exemple de HeH :

IV) Molécules comportant plus de deux atomes

1) Méthode des orbitales de fragments

Le problème se simplifie en se ramenant à l'**interaction de deux fragments**. Ils sont construits en tenant compte des éléments de symétrie de la molécule.

Les orbitales de fragments se combinent comme les OA :

- énergies voisines ;
- symétrie communes.

Exemples :

2) Diagramme d'OM de la molécule d'eau

