

Orbitales moléculaires Molécules diatomiques

1. Les orbitales moléculaires, OM, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques OA

1. Position du problème
2. Approximation de Born-Openheimer
3. Approximation orbitalaire (monoélectronique ou de Slater)
4. Théorie CLOA (Forme des OM)

2. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres

1. Interaction de 2 OA identiques
 1. Étude de la densité électronique
 2. Expression mathématique des OM
 3. Forme des OM (Cas de 2 OA s)
 4. Orbitales liantes et antiliantes
 5. Recouvrement axial
 6. Énergies des OM
 7. Étude de H_2 et He_2
 - a. H_2
 - b. Orbitales frontalières
 - c. He_2
8. Cas de 2 OA p
9. Diagramme non corrélés : O_2 , F_2 et Ne_2
2. Interaction de 2 OA différentes
 1. Cas de deux OA s d'énergies différentes
 2. Cas d'une OA 2p et une OA 2s
 3. Recouvrements et symétries
 4. Diagramme corrélé : N_2
 5. Analyse des OM des molécules diatomiques de la deuxième période
3. Résumé

1. Choix des OA

Les OM seront des combinaisons linéaires d'OA de valence (et éventuellement des OA vides de même nombre quantique que les OA de valence).

2. Critère énergétique

Deux OA se combinent d'autant mieux que leurs énergies sont voisines ($\Delta E < 10-15$ eV).

3. Recouvrement

Deux OA se combinent d'autant mieux que leurs recouvrements sont importants, c'est à dire qu'elles ont les mêmes propriétés de symétrie. (Les OA χ_i et χ_j appartenant aux atomes différents que l'on associe, ne doivent pas être orthogonales.)

4. Remplissage électronique

On remplit les OM par ordre d'énergie croissante en plaçant deux électrons par OM (Pauli) et en mettant les électrons à spins parallèles quand les OM sont dégénérées (Hund).

4. HF

5. Exemples d'OM de molécules polyatomiques - H_2O et système π du benzène

Capacités exigibles sur l'ensemble du chapitre :

- Identifier les conditions d'interaction de deux OA : critère énergétique et recouvrement
- Construire les OM des molécules diatomiques
- Reconnaître les OM de symétrie σ ou π , les OM liantes, antiliantes, non liantes
- Prévoir ou interpréter l'ordre énergétique des OM
- Identifier les orbitales frontalières
- Réactivité d'une entité à l'aide des orbitales frontalières

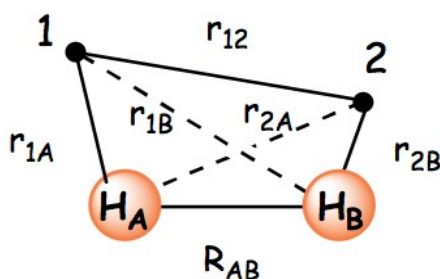
Orbitales moléculaires

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps pour une molécule est un problème d'une extrême complexité. La résolution revient à considérer tous les mouvements intervenants dans la molécule, ceux des électrons mais également ceux des noyaux. Cette résolution, exceptée dans des cas très simples comme celui de H_2^+ qui ne contient qu'un seul électron et deux noyaux, ne peut être menée à son terme sans approximations.

1. Les orbitales moléculaires, OM, combinaisons linéaires d'orbitales atomiques OA

1. Position du problème

Considérons le cas de la molécule de dihydrogène constituée des deux atomes H_A et H_B . Les électrons sont numérotés 1 et 2.



Le premier terme de l'hamiltonien tient compte des vitesses de chacune des particules impliquées dans le système. Pour exprimer le terme d'énergie potentielle d'interaction, il faut d'abord analyser les interactions intervenant dans le système. Dans le schéma suivant r_{12} est la distance entre les deux électrons 1 et 2, les r_{ix} représentent les distances électron-noyaux : il y en a 6, tous ces termes étant reliés entre eux.

Pour cette raison, il faut donc à introduire un certain nombre d'approximations judicieuses permettant de résoudre le problème sans pour autant s'éloigner trop de la réalité.

2. Approximation de Born-Oppenheimer

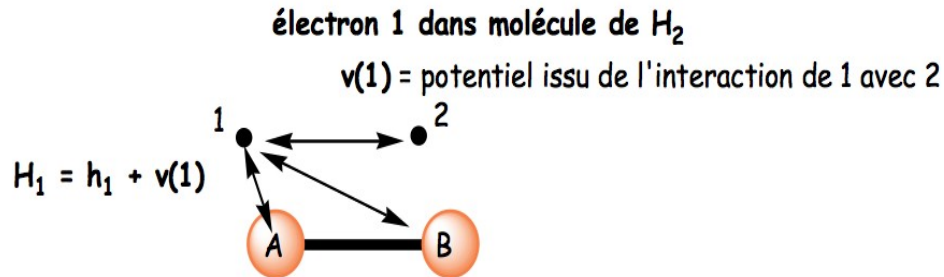
L'une des approximations les plus importantes a été apportée par Born et Oppenheimer. Leur idée consiste à décrire la molécule comme un ensemble d'électrons se déplaçant très rapidement dans un champ de noyaux se déplaçant, eux, beaucoup plus lentement. La justification de cette approximation trouve son origine dans le rapport existant entre la masse de l'électron et celle du noyau.

Dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, on peut donc considérer comme constants les termes se rapportant aux noyaux : énergie cinétique (noyaux fixes) et interaction noyau-noyau.

La fonction d'onde qui est fonction des coordonnées d'espace des noyaux $X_1, Y_1, Z_1, X_2, Y_2, Z_2$ et des électrons $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ se simplifie pour ne devenir qu'une fonction des coordonnées des électrons.

3. Approximation orbitalaire (monoélectronique ou de Slater)

La présence du terme de répulsion biélectronique $V(1,2)$ complique encore fortement la résolution analytique exacte de l'équation modélisant le système. Le terme de répulsion biélectronique $V(1,2)$ va être « découpé » en deux termes monoélectroniques $v(1)$ et $v(2)$ qui traduisent chacun, la répulsion moyenne subit par un électron du fait de la présence de l'autre.



Cette simplification permet de considérer que les opérateurs monoélectroniques H_i prendront la même forme quel que soit l'électron considéré. L'écriture précédente revient à dire que chaque électron subit le champ créé par l'atome d'où il provient et le champ créé par l'autre noyau et l'autre électron. On peut donc dire que l'électron dans son environnement initial a été perturbé par un « champ moyen » issu de son interaction avec les autres particules du système. Les hamiltoniens H_1 et H_2 sont souvent appelés « hamiltoniens effectifs » ou « hamiltoniens de champ moyen ».

4. Théorie CLOA (Forme des OM)

Dans le cas d'un atome polyélectronique, le problème est simple car il suffit de considérer que chaque électron est décrit par une orbitale atomique dont on peut proposer une écriture approchée par exemple en utilisant le formalisme de Slater. La situation est évidemment beaucoup plus compliquée dans le cas d'un système comportant plusieurs atomes. Peut-on réellement continuer à approcher les solutions, pour un électron dans une molécule polyatomique, d'une solution monoatomique ?

Il est évident que dans un système à n électrons, on ne pourra pas considérer que les électrons restent totalement localisés au voisinage des atomes d'où ils proviennent. On ne pourrait alors pas exprimer la notion de partage électronique, donc de liaison chimique. Ce problème va nous amener à définir une nouvelle notion qui est celle d'orbitale moléculaire (OM). Dans le modèle que nous adoptons, on va considérer que les électrons peuvent interagir avec tous les noyaux présents dans le système.

Mais d'abord, quels sont les électrons concernés ?

Une première idée importante est de limiter la participation d'un atome à celle de ses électrons **de valence**. En effet on peut négliger la participation des électrons de cœur qui sont localisés sur des orbitales contractées et proches du noyau. Ces derniers ne participent pas à l'élaboration des liaisons.

Les OM seront des combinaisons linéaires d'OA de valence et éventuellement des OA vides de même nombre quantique que les OA de valence.

$$\phi = \sum_{k=1}^N c_{ik} \cdot X_k$$

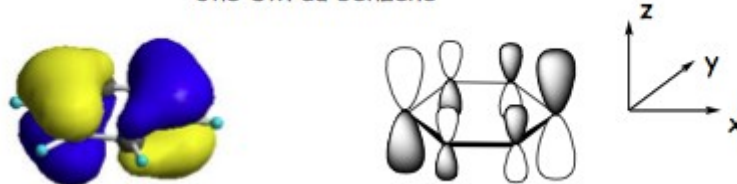
On montre que le nombre d'OM dans un édifice moléculaire est lié au nombre d'OA de valence mises en jeu dans cet édifice :

Atomes polyélectroniques intervenant dans l'édifice	Edifice moléculaire
Décompte des OA de valence sur chaque atome	OM
N OA au total	N OM

Les orbitales moléculaires seront caractérisées par leur énergie et leur forme. Leur forme dépendra de la participation relative des orbitales atomiques qui contribuent. On peut donc assimiler l'idée d'orbitale moléculaire à celle d'une probabilité de présence qui sera localisée plus ou moins sur certains atomes de la molécule. Dans une molécule on trouvera donc différentes OM de différentes énergies et de formes diverses.

Les calculs quantiques sophistiqués permettent de représenter facilement les OM. Il est en revanche beaucoup plus difficile de les représenter à la main si on veut tenir compte exactement de leur forme. On les représentera donc par des combinaisons linéaires d'orbitales atomiques en faisant varier la taille de ces orbitales en fonction de leur participation (coefficient c_{ik}). Le meilleur moyen d'illustrer cette démarche est de comparer la forme d'une orbitale issue d'un calcul quantique avec sa représentation qualitative. L'exemple suivant est relatif au benzène et montre une combinaison d'orbitales 2pz des six atomes de carbone constituant le benzène. Comme nous le verrons ultérieurement, il existe plusieurs orbitales moléculaires résultant de la combinaison des orbitales 2pz des carbones dans le benzène. Elles diffèrent de part leur énergie et leur forme.

Une OM du benzène



3. Interaction de deux orbitales atomiques sur deux centres

1. Interaction de 2 OA identiques

1. Étude de la densité électronique

2. Expression mathématique des OM

3. Forme des OM (Cas de 2 OA s)

4. Orbitales liantes et antiliantes

- Dans ϕ_+ , les OA se mélangent en phase : elles s'additionnent en tout point de l'espace. En particulier dans la zone internucléaire, l'amplitude de ϕ_+ est la plus grande. Un électron qui occupe ϕ_+ aura donc une grande probabilité de se trouver entre les deux noyaux. Un tel électron (chargé négativement) attirera simultanément les deux noyaux (positifs) et aura tendance à les maintenir ensemble. D'où le nom d'**OM liante** donnée à ϕ_+ .
- Dans ϕ_- , les OA sont en opposition de phase : ϕ_- change de signe en passant de l'atome 1 à l'atome 2. ϕ_- étant une fonction continue, elle s'annule entre les atomes 1 et 2. Un électron occupant ϕ_- a une très faible probabilité de se trouver entre les deux noyaux et donc de les lier. (Il a même tendance à casser la liaison : comme ϕ_- est déstabilisée par rapport aux OA, la rupture de la liaison qui fait partir l'électron avec l'un des deux atomes est exothermique). D'où le nom d'OM antiliante donnée à ϕ_- .

• Généralisation :

Un recouvrement en phase est liant.

Un recouvrement en opposition de phase est antiliant.

5. Recouvrement axial

Toutes les OA à symétrie de révolution autour de l'axe z peuvent se recouvrir axialement : elles conduisent à des OM à symétrie de révolution par rapport à l'axe z, appelées OM σ .

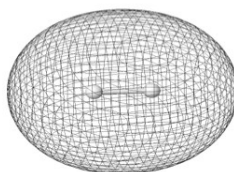
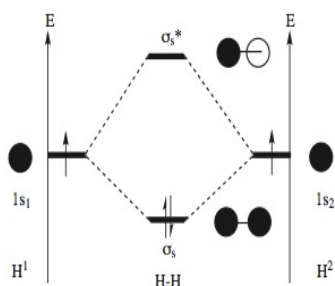
6. Énergies des OM

Lors de l'interaction entre deux orbitales atomiques identiques, l'OM liante est stabilisée et l'OM antiliante est déstabilisée par rapport aux OA. De plus, la déstabilisation de l'OM antiliante est plus grande que la stabilisation de l'OM liante. $\Delta E^+ < \Delta E^-$

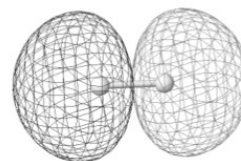
7. Étude de H_2 et He_2

a. H_2

CL de 2 OA s



OM σ



OM σ^*

	H_2	H_2^+
OL	1	0,5
d (pm)	74	106
E_i (kJ.mol ⁻¹)	431	255

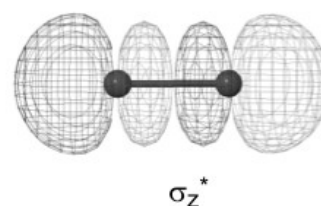
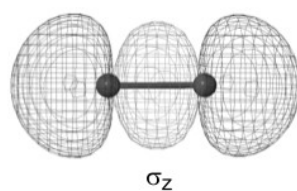
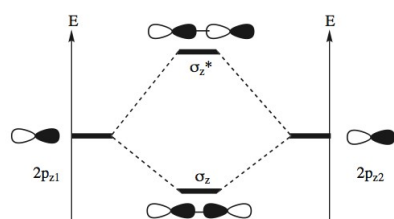
b. Orbitales frontalières

Définition : Ce sont les orbitales qui sont à la limite du remplissage électronique, cad la dernière occupée (HO) et la première vacante (BV).

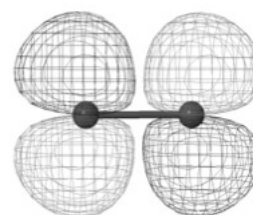
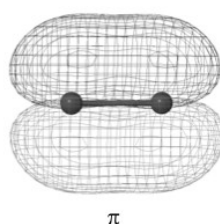
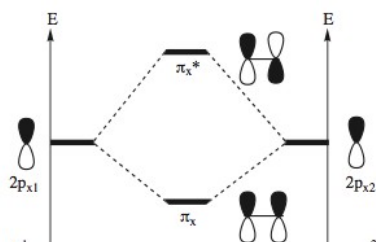
c. He_2

8. Cas de 2 OA p (On appelle z l'axe internucléaire)

• CL de 2 OA pz



• CL de 2OA px



Le recouvrement latéral

C'est un recouvrement qui s'effectue latéralement, c'est à dire de part et d'autre de l'axe internucléaire.

Les orbitales atomiques qui possèdent des axes de symétrie parallèles entre eux et perpendiculaires à l'axe internucléaire se recouvrent latéralement : elles conduisent à des OM appelés OM π .

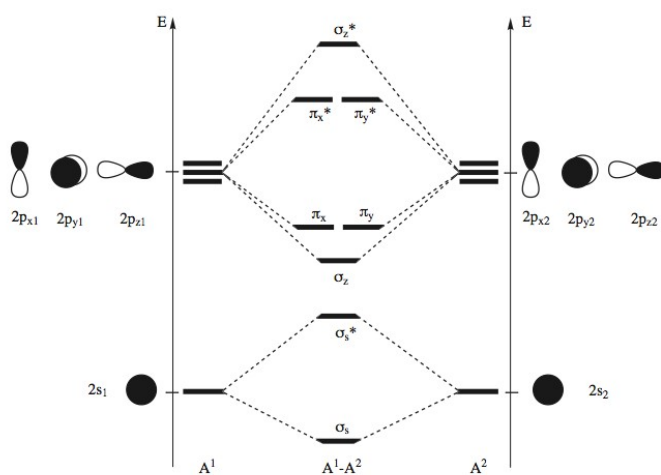
Les recouvrements latéraux ont des valeurs moins grandes que les recouvrements axiaux.

9. O_2 , F_2 et Ne_2

	O	F	Ne
E(2p) (eV)	-15,9	-18,6	-20,6
E(2s) (eV)	-32,4	-40,1	-48,4
électronégativité	3,5	4,0	-

Diagrammes non corrélés

●Analyse des recouvrements et bilan des interactions



2. Interaction de 2 OA différentes
 1. Cas de deux OA s d'énergies différentes

On montre que l'interaction de deux OA (χ_1 et χ_2) d'énergies différentes conduit à la formation d'une OM liante ϕ^+ et d'une OM antiliante ϕ^- .

Dans l'OM liante, le coefficient le plus grand est celui de l'OA de départ la plus basse.

Dans l'OM antiliante, c'est le coefficient de l'OA de départ la plus haute qui est le plus important.

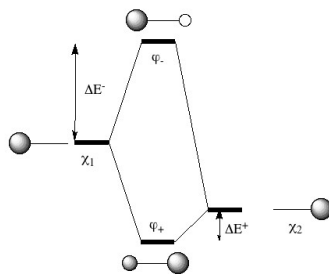
La stabilisation de l'OM liante par rapport à l'OA la plus basse (ΔE^+) est plus faible que la déstabilisation de l'OM antiliante la plus haute (ΔE^-).

Les deux quantités ΔE^+ et ΔE^- sont proportionnelles au carré du recouvrement S et inversement proportionnelles à la différence d'énergie entre les deux OA. Elles sont donc proportionnelles à $S^2/\Delta\epsilon$ (*)

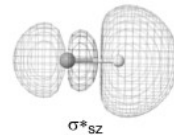
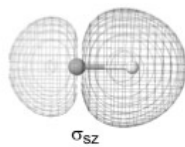
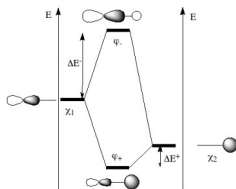
(*) Cette formule approchée ne peut être appliquée que dans le cas où $\Delta\epsilon$ est suffisamment grande.

Pour fixer les idées, on estime que deux OA se combinent si $\Delta E(\text{OA}) < 10\text{-}15 \text{ eV}$.

CL 2OAs d'énergies différentes



2. Cas d'une OA 2p et une OA 2s



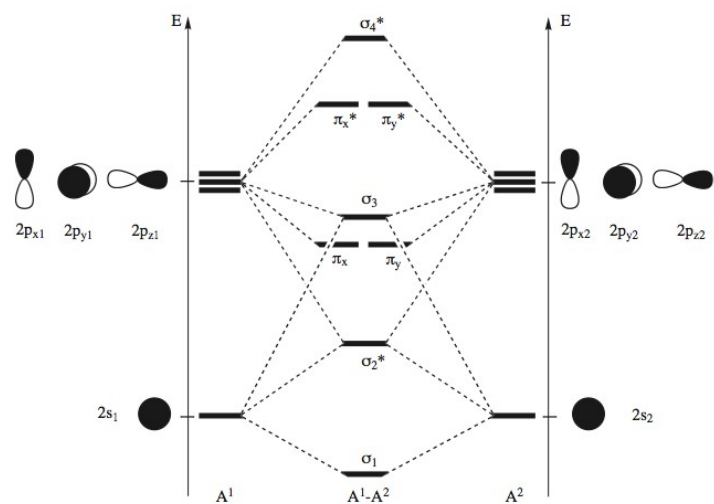
3. Recouvrements et symétries

4. Diagramme corrélé : N₂

- Analyse des OM des molécules diatomiques de la deuxième période

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
E(2p) (eV)	-	-	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-20,6
E(2s) (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
électronégativité	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	0,0

- Analyse des recouvrements et bilan des interactions

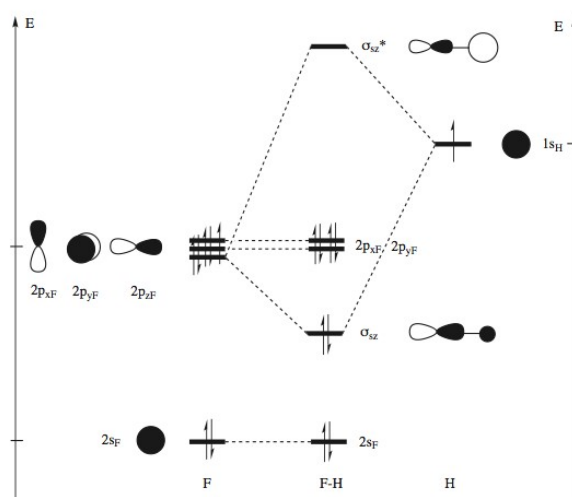


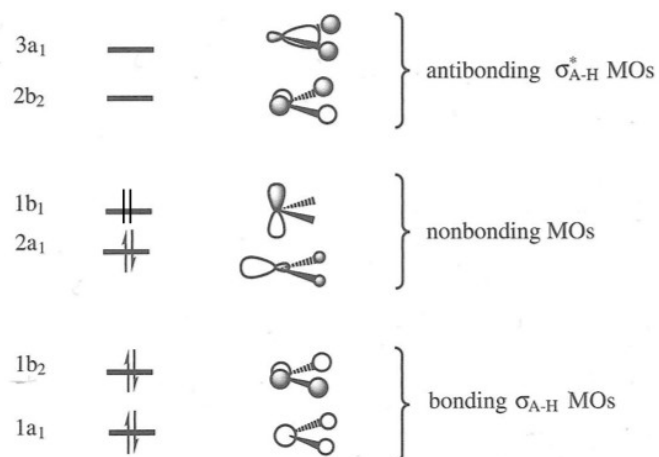
	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
IL	1	2	3	2	1	0
d (pm)	159	124	110	121	142	-
E _l (kJ.mol ⁻¹)	288	585	940	493	155	-

HF

Énergies des OA en eV :

	1s	2s	2p
H	-13,6	-	-
F	-717,6	-42,77	-19,86





Système π du benzène

