

MODELE QUANTIQUE DE LA MOLECULE MOLECULE DIATOMIQUE

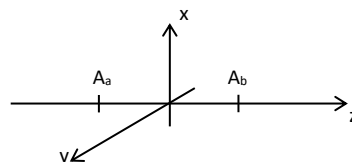
Après l'étude des combinaisons linéaires de deux OA sur deux atomes, nous étudions dans ce chapitre la construction des diagrammes d'OM d'une molécule diatomique : symétrique dans un premier temps, dissymétrique ensuite. Dans un premier temps nous étudierons un cas simple où seules des combinaisons linéaires de 2 OA sont à prendre en compte. Nous verrons ensuite comment interpréter les résultats obtenus dans des cas plus complexes.

I. Molécule symétrique A_2 des éléments de la 2^{ème} période

Système étudié : 2 atomes identiques A_a et A_b , éléments de la 2^{ème} période.

Repère utilisé :

- origine : le milieu des noyaux
- axe Oz : axe des noyaux.



1. Choix des OA à combiner

Rappel : le choix des OA pour une combinaison linéaire doit respecter 3 critères :

-
-
-

A étant un élément de la 2^{ème} période de la classification, les OA de valence à considérer sont les OA 2s et 2p, notées dans la suite :

- pour A_a : $s_a, p_{xa}, p_{ya}, p_{za}$
- pour A_b : $s_b, p_{xb}, p_{yb}, p_{zb}$

Il y a en tout 8 OA à combiner. Le diagramme d'OM de A_2 comprendra donc 8 OM.

a. Critère de symétrie

On cherche les plans de symétrie communs à la fois aux 2 atomes A_a et A_b et à la molécule A_2 :

-
-

Il faut donc étudier les propriétés de symétrie des OA vis-à-vis de ces 2 plans :

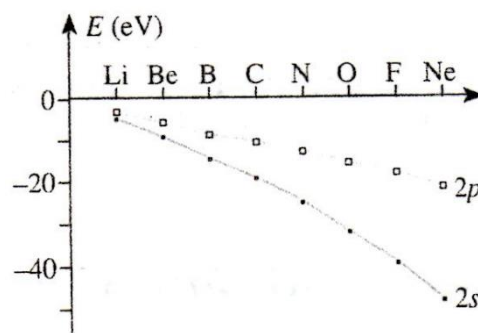
	atome A_a				atome A_b			
	s_a	p_{xa}	p_{ya}	p_{za}	s_b	p_{xb}	p_{yb}	p_{zb}

Les combinaisons linéaires possibles sont donc :

b. Critère énergétique

Lorsque l'on combine des OA différentes, elles doivent être d'énergies proches. Les atomes à associer étant identiques, les niveaux d'énergie des orbitales 2s d'une part, et des orbitales 2p d'autre part sont les mêmes pour les deux atomes.

L'évolution des énergies des OA 2s et 2p dans la 2^{ème} période est représentée ci-contre :



Conclusion :

- pour O, F et Ne : l'écart énergétique est trop grand pour envisager de combiner 2s et 2p_z
CL :

- pour les autres éléments : il faut considérer des CL de 4 OA :
CL :

Dans la suite, nous étudierons le 1^{er} cas : pas de CL entre 2s et 2p_z. Nous verrons ensuite les modifications apportées dans le 2^{ème} cas.

2. Diagramme d'OM non corrélé

Il est plus simple de commencer par la construction d'un diagramme où les OA sont combinées 2 à 2. Ce diagramme est appelé **diagramme non corrélé**. Cette étude s'applique donc à O₂, F₂ et Ne₂.

a. Construction des OM

Les OA sont donc combinées 2 à 2 ; pour chaque combinaison, on forme 2 OM :

$$\varphi_+ = c_+(\chi_a + \chi_b)$$

$$\varphi_- = c_-(\chi_a - \chi_b)$$

Une de ces OM est liante et l'autre antiliante. On obtient alors :

OA de A _a	OA de A _b	φ_+	φ_-	type (σ ou π)
s _a	s _b			
p _{xa}	p _{xb}			
p _{ya}	p _{yb}			
p _{za}	p _{zb}			

b. Diagramme énergétique

- OM formées à partir de s_a et s_b

Énergies des OA de A : $E_{2s} < E_{2p}$.

On constate qu'il en est de même pour les OM de A_2 : les OM formées à partir des OA 2s de A_a et A_b , notées 1σ et 2σ , sont d'énergies plus basses que les autres OM, formées à partir des OA 2p de A_a et A_b .

- OM issues des OA 2p

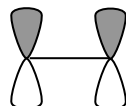
Les 6 autres OM sont formées à partir des OA 2p. Pour comparer leurs énergies, il faut comparer leur stabilisation ΔE^b (pour les OM liantes) ou leur déstabilisation ΔE^* (pour les OM antiliantes) par rapport à E_{2p} . Or ΔE^* et $|\Delta E^b|$ sont proportionnels à $|S|$. Il faut donc comparer leur recouvrement.

- OM 3σ et 4σ formées à partir de p_{za} et p_{zb} :



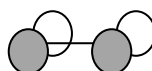
Recouvrement **axial** ; $|S|$ est **élevé**.

- OM $1\pi_x$ et $2\pi_x$ formées à partir de p_{xa} et p_{xb} :



Recouvrement **latéral** ; $|S|$ est **faible**.

- OM $1\pi_y$ et $2\pi_y$ formées à partir de p_{ya} et p_{yb} :



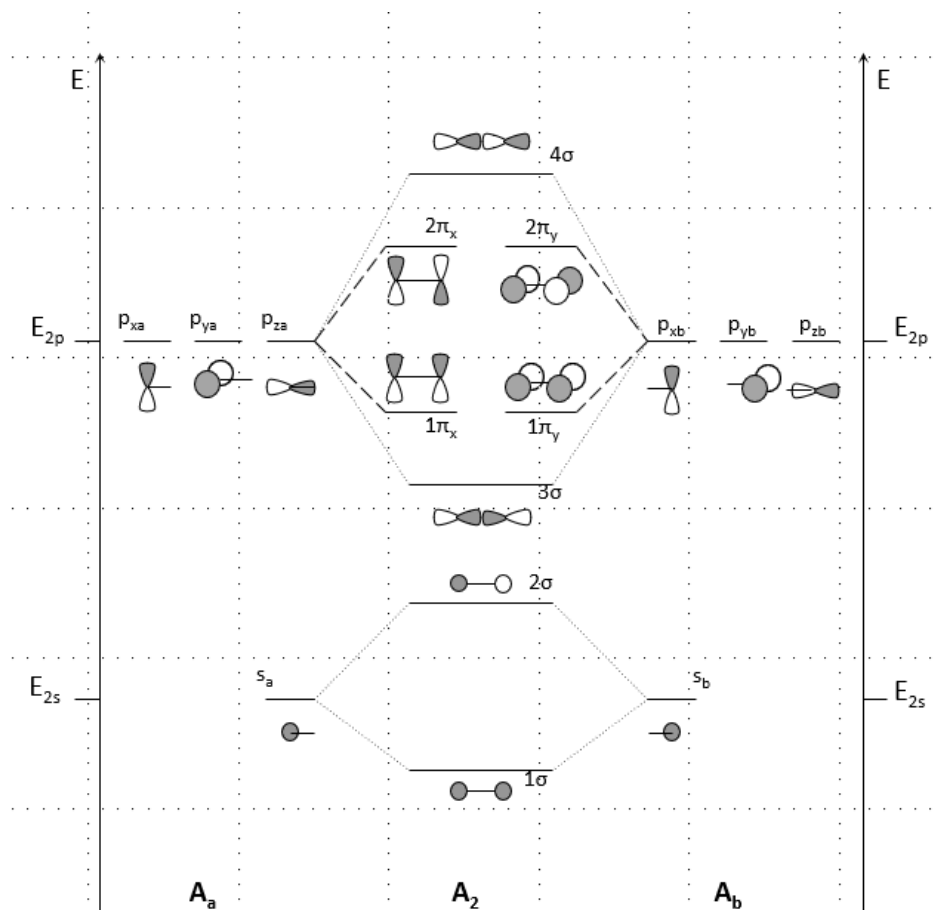
Recouvrement **latéral** ; $|S|$ est **faible** ; il a la même valeur que pour p_{xa} et p_{xb} .

Classement de ces 6 OM par ordre croissant d'énergie :

- OM liantes : $E(\sigma_3) < E(\pi_x) = E(\pi_y)$
- OM antiliantes : $E(\pi_x^*) = E(\pi_y^*) < E(\sigma_4)$

- diagramme énergétique :

On obtient le diagramme énergétique suivant :



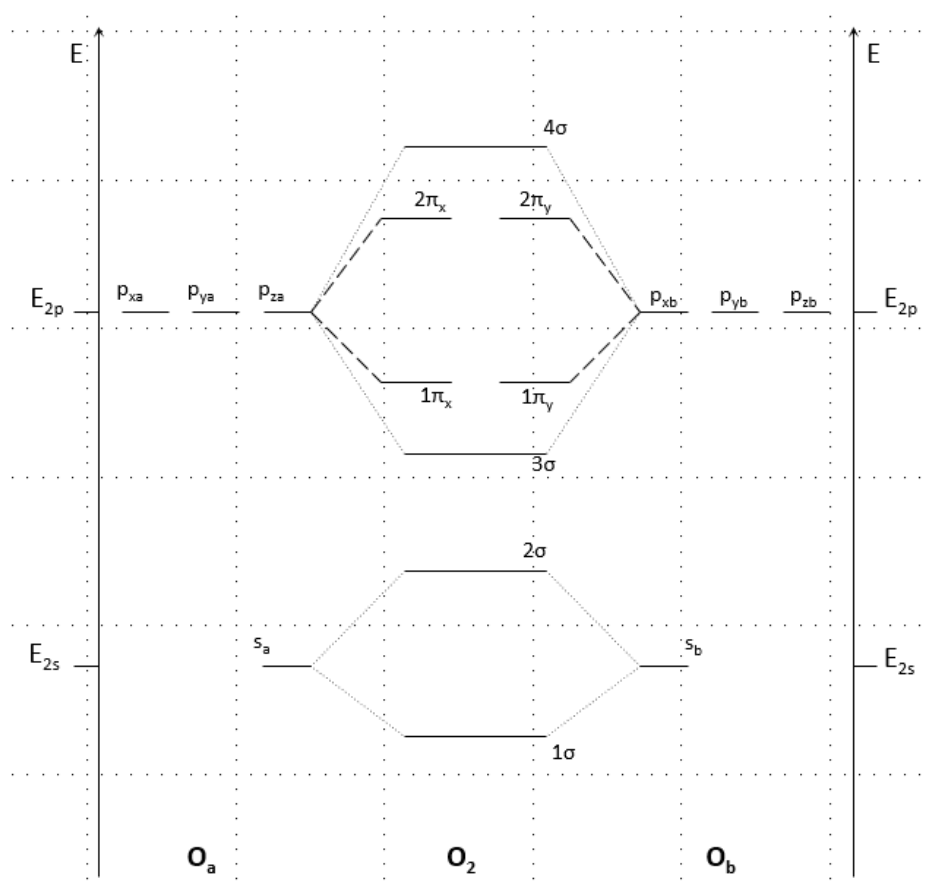
c. Application : diagramme d'OM de O_2

Le diagramme d'OM et la configuration électronique d'une molécule à l'état fondamental s'obtient en suivant les mêmes règles de remplissage que pour un atome :

- principe de Pauli
- principe de stabilité
- règle de Hund

On obtient alors pour O_2 :

nombre d'électrons de valence pour chaque O : pour O_2 :



Configuration électronique de valence à l'état fondamental de O_2 :

De la même manière, on peut écrire la configuration électronique de valence à l'état fondamental de F_2 et Ne_2 :

F_2 :

Ne_2 :

Remarque : le nom des OM dépend des conventions choisies, mais il tient toujours compte de la symétrie de l'OM d'une part, de l'ordre énergétique d'autre part ; on peut avoir par exemple :

- pour les OM σ : σ_1 , σ_2 , σ_3 , σ_4
- pour les OM π : π_{x1} , π_{y1} , π_{x2} , π_{y2}

3. Diagramme corrélé

a. Modifications apportées

Pour les éléments du début de la période, il est impossible de négliger les interactions $2s-2p_z$. On dit qu'il y a alors corrélation entre les OA $2s$ et $2p$ et le diagramme d'OM obtenu est appelé **diagramme corrélé**.

On considère donc :

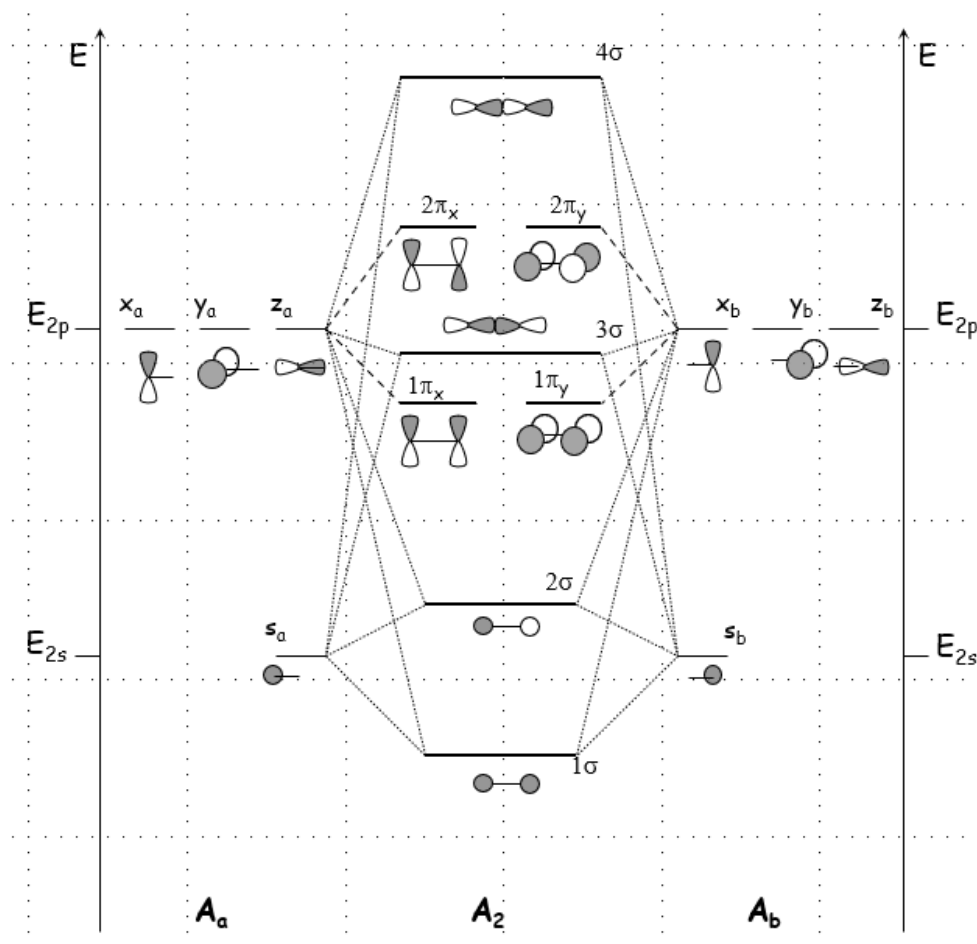
- Des interactions à 2 orbitales (p_{xa} avec p_{xb} d'une part, et p_{ya} avec p_{yb} d'autre part)
Les OM obtenues sont les mêmes que précédemment et sont donc de type π : $1\pi_x$, $1\pi_y$, $2\pi_x$ et $2\pi_y$
- Une interaction à 4 orbitales faisant intervenir les OA $2s$ et $2p_z$ des deux atomes
On obtient donc 4 OM qui sont de type σ : 1σ , 2σ , 3σ et 4σ .

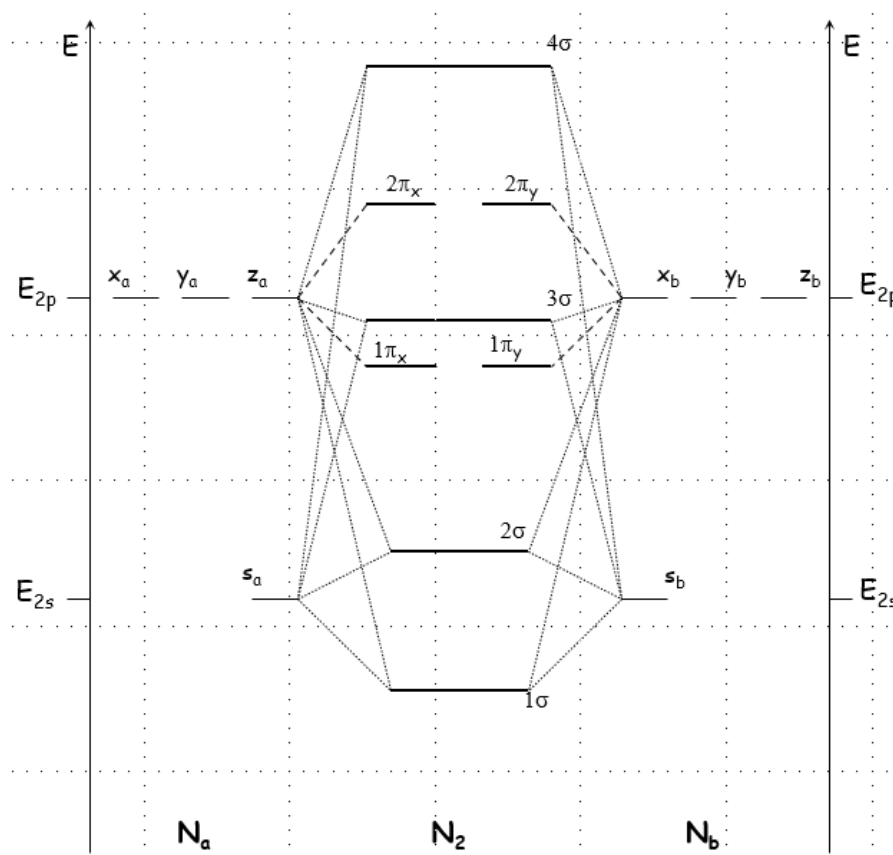
On observe que ces 4 OM σ ressemblent à celles obtenues précédemment, mais à des énergies différentes que dans le diagramme non corrélé :

- 1σ et 2σ **plus basses en énergie** que dans le diagramme non corrélé
- 3σ et 4σ **plus hautes en énergie** que dans le diagramme non corrélé.

b. Diagramme énergétique

On obtient alors le diagramme énergétique suivant :



c. Application : diagramme d'OM de N₂

Configuration électronique de valence de N₂ :

On peut procéder de la même façon pour les autres molécules :

Li₂ :

Be₂ :

B₂ :

C₂ :

4. Caractéristiques de la molécule A₂

a. Grandeurs caractéristiques

On peut définir différentes grandeurs caractéristiques pour une molécule ; certaines théoriques, issues du modèle quantique utilisé pour décrire la molécule, d'autres déterminées expérimentalement. La confrontation de ces grandeurs permet de valider (ou non) le modèle utilisé ; cela permet aussi de comparer le modèle de Lewis avec la description quantique de la molécule.

- Grandeurs issues du modèle quantique

- Indice de liaison

C'est une grandeur sans dimension, notée **IL**.

Définition :
$$IL = \frac{N' - N^*}{2}$$

avec : N' le nombre d'e⁻ dans les OM liantes

N* le nombre d'e⁻ dans les OM antiliantes.

Dans le diagramme corrélé, et par analogie avec le diagramme non corrélé, 2σ est assimilé à une OM antiliante et 3σ à une OM liante.

○ Spin total

Le spin total d'une molécule est obtenu en faisant la somme des moments quantiques magnétiques de spin m_s des différents électrons : $+\frac{1}{2}$ pour $\uparrow$ et $-\frac{1}{2}$ pour $\downarrow$

Le spin total est lié au caractère paramagnétique ou diamagnétique de la molécule.

• Grandeurs expérimentales

○ Longueur de liaison

C'est la distance d entre les noyaux.

○ Énergie de liaison

Il s'agit de l'enthalpie standard de dissociation D_{AA} (ou encore $\Delta_{\text{dis}}H^\circ(AA)$)

C'est une grandeur expérimentale, mais qui peut aussi être calculée à partir du modèle des OM, si l'on connaît les énergies des OM de A_2 et des OA de A .

b. Caractéristiques des molécules

On compare des grandeurs

- découlant du modèle quantique (IL, spin total S_T)
- expérimentales (d_{AA} , D_{AA} , dia- ou paramagnétisme)

		Li ₂	Be ₂	B ₂	C ₂	N ₂	O ₂	F ₂	Ne ₂
	Diagramme	corrélé					non corrélé		
modèle	S_T								
	IL								
exp.	magnétisme	dia		para	dia	dia	para	dia	
	d_{AA} (pm)	267		159	124	110	121	142	
	D_{AA} (kJ.mol ⁻¹)	100		288	585	940	493	100	

On constate différents liens entre grandeurs expérimentales et grandeurs découlant du modèle des OM :

- Spin et magnétisme :
- indice de liaison et longueur/énergie de liaison :

Cette théorie des OM permet donc de construire un modèle cohérent des molécules, capable d'interpréter des observations expérimentales que le modèle de Lewis ne peut pas expliquer ;

Observation expérimentale	modèle de Lewis	modèle des OM
Be ₂ n'existe pas		IL :
- longueur et énergie de liaison caractéristiques d'une liaison double - O₂ est paramagnétique		IL : S _T :

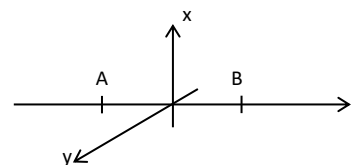
D'autre part, il permet parfois de confirmer la pertinence du choix entre diagramme corrélé ou non corrélé :

Observation expérimentale	modèle de Lewis	modèle des OM	
		diagramme corrélé	diagramme non corrélé
- longueur et énergie de liaison caractéristiques d'une liaison double - C₂ est diamagnétique		IL : S _T :	IL : S _T :

II. Molécule non symétrique AB

1. Principe de construction du diagramme d'OM

On étudie ici le cas d'une molécule diatomique AB, où A et B sont des éléments différents. Le système étudié est représenté ci-contre.



Ce qui ne change pas :

Les règles présidant au choix des OA à combiner et aux constructions des OM sont les mêmes que pour une molécule symétrique :

- on ne considère que les OA de valence
- les OA combinées doivent être :
 - de même symétrie par rapport à xOz et yOz
 - d'énergie proches

De même que pour une molécule symétrique, les OM formées par combinaison d'OA seront :

- liantes ou antiliantes
- σ ou π .

Ce qui change :

- la molécule AB n'étant pas symétrique, le plan xy n'est plus un plan de symétrie de la molécule. Les OM sont polarisées, comme vu au chapitre précédent : la contribution (coeff. $|c_a|$ ou $|c_b|$) de l'orbitale de l'atome dont elle est la plus proche en énergie sera la plus importante.
- toutes les OA d'un atome ne peuvent pas toujours entrer dans une combinaison linéaire. Dans ce cas-là, ces OA deviennent des **OM non liantes** de la molécule AB. 2 électrons occupant ces OM correspondent à un doublet d'électrons restant localisé sur un des atomes, i.e. un doublet non liant.

La construction complète du diagramme énergétique d'une molécule AB est hors programme. En revanche, il faut savoir :

- prévoir, par une analyse des symétries et des énergies, les combinaisons possibles d'OA.
- identifier le type σ ou π , la nature (liante, antiliante, non liante) d'une OM
- justifier la dissymétrie éventuelle d'une OM
- interpréter un diagramme fourni (nature des combinaisons effectuées)
- décrire l'occupation des OM.

Nous allons pour cela étudier 2 exemples.

2. Le monoxyde de carbone CO

Énergies des OA

C : $E_{2s} = -19,4 \text{ eV}$ $E_{2p} = -10,7 \text{ eV}$

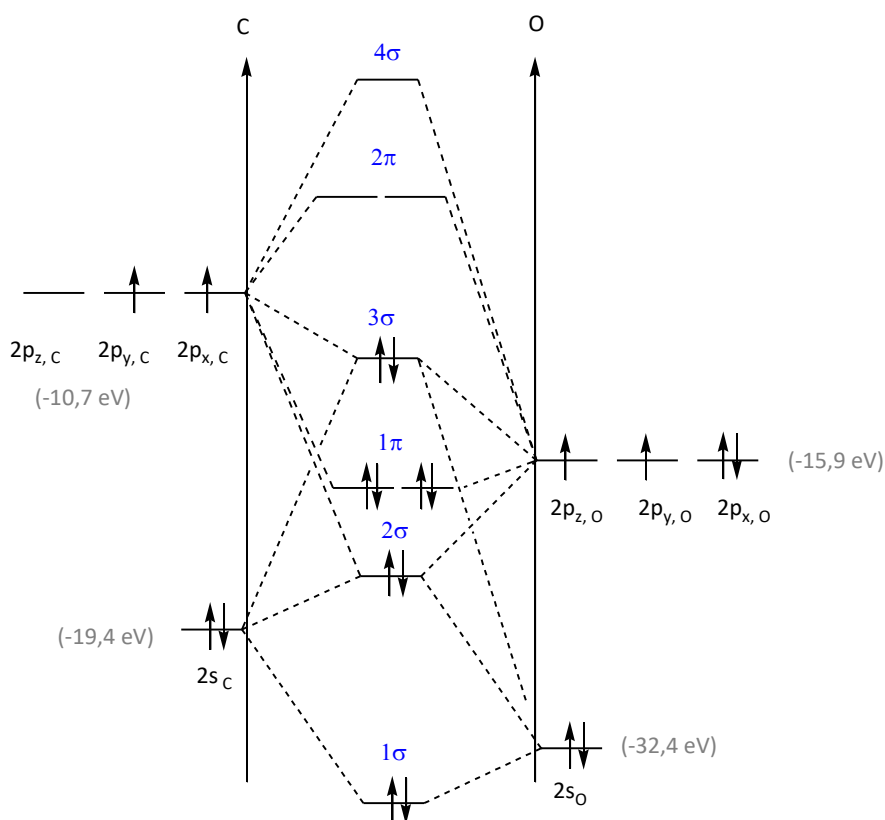
O : $E_{2s} = -32,4 \text{ eV}$ $E_{2p} = -15,9 \text{ eV}$

atome le plus électronégatif :

Choix des OA à combiner

- critère de symétrie (recouvrement non nul)
- critère énergétique
L'OA $2s_O$ est plus basse en énergie que les autres ; on constate cependant que pour bien décrire la molécule CO, il faut envisager un diagramme corrélé : CL à 4 OA.

Diagramme d'OM de CO (échelle d'énergie non respectée)



analyse du diagramme

Indice de liaison : IL =

Polarisation des OM :

 $1\pi_x$ $2\pi_x$ 1σ

3. Le fluorure d'hydrogène HF

Énergies des OA :F : $E_{2s} = -40,1$ eV $E_{2p} = -18,6$ eVH : $E_{1s} = -13,6$ eVChoix des OA à combiner

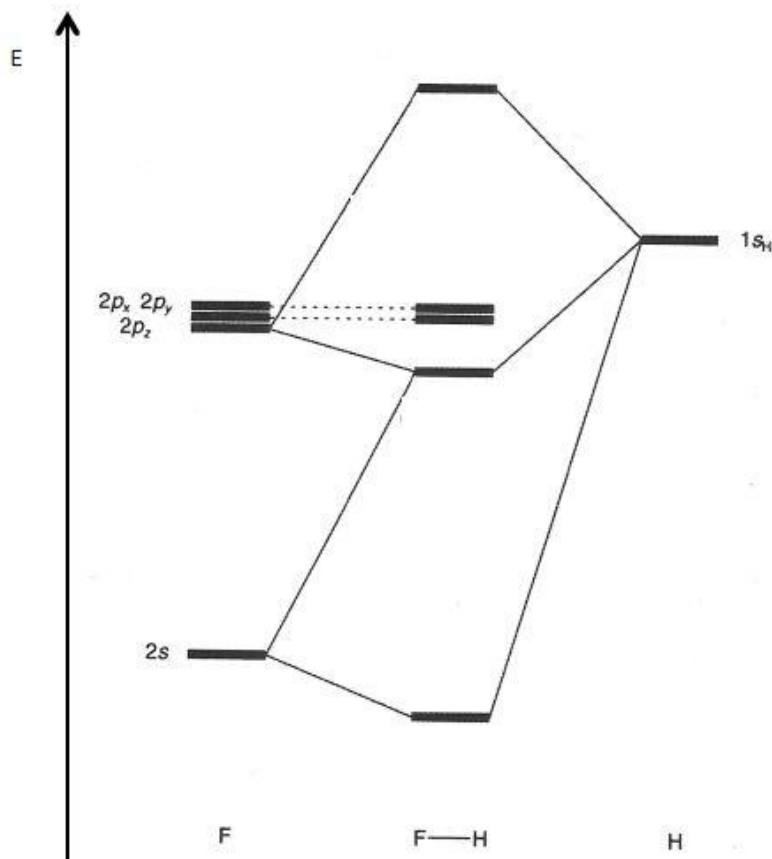
critère de symétrie

	F				H
	2s	2p _x	2p _y	2p _z	1s
xz					
yz					

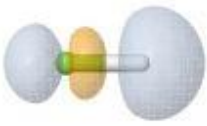
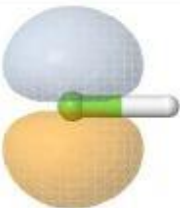
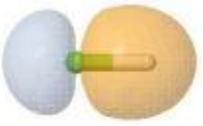
- les OA 2p_x et 2p_y de F ne peuvent pas être combinées avec l'OA 1s de H : elles deviennent des **OM non liantes de HF**
- les OA 2s_F, 2p_{zF} et 1s_H peuvent être combinées : on obtient ainsi 3 OM σ de HF.

Diagramme énergétique

On obtient le diagramme suivant :



Nature des OM σ Représentation des OM par une surface d'isodensité

	A	B	C	D	E
Surface					
OM					

Polarisation des OMAllure du diagramme non corrélé

L'OA 2s de F est beaucoup plus basse en énergie que les autres OA. On peut donc envisager un diagramme **non corrélé** : les combinaisons linéaires possibles sont donc :

On obtient alors un diagramme de l'allure suivant :