

MODELE QUANTIQUE DE LA MOLECULE

MOLECULE POLYATOMIQUE ET METHODE DES ORBITALES DE FRAGMENTS

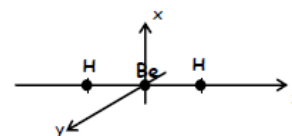
Afin de construire le diagramme d'OM de molécule polyatomiques (au moins 3 atomes) simples, on adapte le principe appliqué dans le cas des molécule diatomiques : on étudie la combinaison linéaire d'orbitales avec les mêmes critères de symétrie et d'énergie.

Cependant, les orbitales combinées ne sont plus forcément des OA mais peuvent être des **orbitales de fragments**, c'est-à-dire des OM de fragments de la molécule. Cela consiste à « couper » une molécule en deux sous-systèmes appelés fragments, puis à faire interagir les orbitales (OA ou OM) des deux fragments, de la même manière que nous faisons interagir les OA de deux atomes pour construire les OM d'une molécule diatomique.

Nous étudierons dans ce chapitre deux cas simples permettant d'illustrer cette méthode.

I. Molécule AH₂ linéaire : cas de BeH₂

On étudie le cas d'une molécule de formule développée H-A-H, où les atomes sont alignés. BeH₂ est un exemple simple d'une telle molécule. On choisit le système d'axes ci-contre :



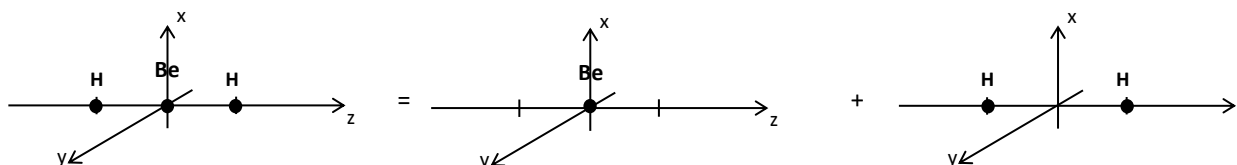
1. Choix des fragments

Le choix du mode de fragmentation de la molécule n'est pas anodin. On privilégie généralement des fragments possédant des éléments de symétrie semblables à ceux de la molécule à modéliser.

Plans de symétrie de la molécule BeH₂ :

Pour la molécule BeH₂ linéaire, on privilégie une fragmentation tels que les fragments possèdent ces mêmes éléments de symétrie. On choisit alors :

- fragment 1 : un atome de béryllium
- fragment 2 : une molécule de dihydrogène H₂



2. Inventaire des orbitales à combiner

Fragment 1 : l'atome de béryllium : Z = 4.

configuration électronique	
électrons de valence	
OA retenues	

Représentation des OA :

Fragment 2 : le fragment H--H

Ce fragment correspond en fait à une molécule de dihydrogène H_2 , que l'on a étudiée précédemment, avec une distance importante entre les deux atomes H. On a vu que H_2 est caractérisée par deux OM, obtenues par combinaison des OA 1s des atomes d'hydrogène :

- l'OM σ (recouvrement en phase des OA 1s)
- l'OM σ^* (recouvrement en opposition de phase des OA 1s).

Représentation des OM de fragment :

Énergie des orbitales à considérer :

Be : $E_{2s} = -9,4 \text{ eV}$ $E_{2p} = -6,0 \text{ eV}$

H--H : on sait que $E_\sigma < E_{1s(H)} < E_{\sigma^*}$; cependant les 2 atomes étant éloignés l'un de l'autre, le recouvrement de leurs OA 1s est très faible ; la stabilisation $|\Delta E^0|$ (resp. déstabilisation ΔE^*) apportée à σ (resp. à σ^*) est très faible également ; les OM σ et σ^* ont donc des énergies proches de $E_{1s} = -13,6 \text{ eV}$.

Critère énergétique :3. *Choix des combinaisons linéaires*

On applique maintenant le critère de symétrie.

Les opérations de symétrie (symétries planes et/ou rotations le plus souvent) choisies pour l'analyse des symétries doivent être communes aux deux fragments.

Ici, nous retiendrons les plans de symétrie suivants :

-
-
-

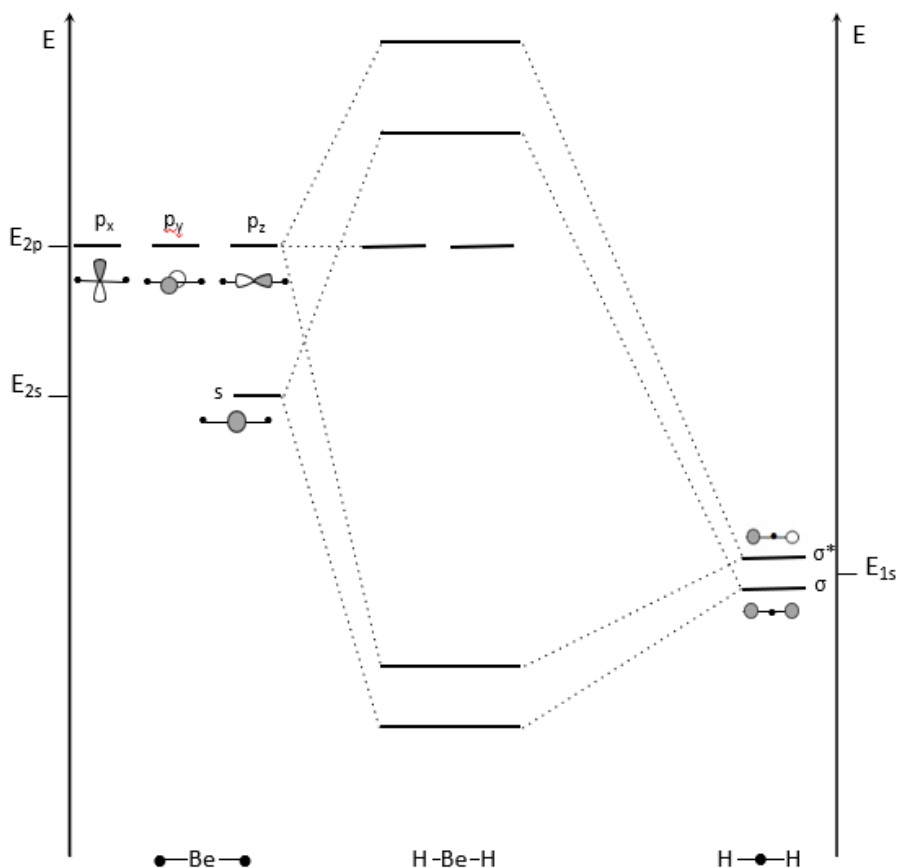
Propriétés de symétrie :

	atome Be				molécule H_2	
	2s	2p _x	2p _y	2p _z	σ	σ^*

Combinaisons linéaires à effectuer :

4. Diagramme d'OM

On obtient alors le diagramme énergétique ci-dessous. Remplir ce diagramme avec les électrons de valence :



Représentation des OM :

On compare les représentations conventionnelles à partir des orbitales entrant dans les CL et les courbes d'isodensité :

OM liantes		OM antiliantes		OM non liantes	

Remarque: En général, le nombre de surfaces nodales augmente avec l'énergie des OM.

OM (par ordre d'énergie croissante)				
nb. de surfaces nodales				

5. Comparaison avec le modèle de Lewis

Formule de Lewis de BeH_2 :Modèle des OM :Indice de liaison calculé pour BeH_2 : $IL =$

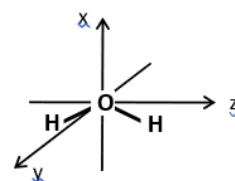
La principale différence avec le modèle de Lewis tient au caractère **délocalisé** des OM. Les deux liaisons Be-H sont modélisées par les deux doublets d'électrons occupant les OM liantes : ces OM sont **délocalisées sur 3 atomes** et n'ont pas la même énergie. Cependant, de part la symétrie de ces OM, les 2 liaisons Be-H sont équivalentes.

Il faut donc bien distinguer deux choses :

- les deux liaisons Be-H sont équivalentes
- les deux OM qui les décrivent ne le sont pas, ni du point de vue de leur forme, ni du point de vue de leur énergie.

II. Molécule AH_2 coudée : cas de H_2O

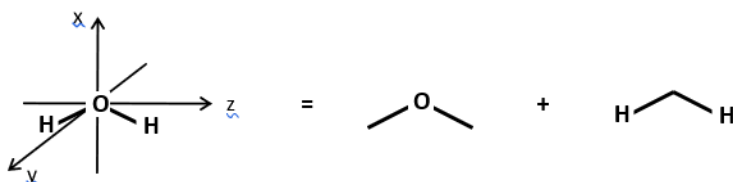
On étudie maintenant le cas d'une molécule de formule développée H-A-H, où les atomes ne sont pas alignés : molécule coudée. H_2O est un exemple simple d'une telle molécule. On choisit le système d'axes ci-contre (H_2O est dans le plan xOz).



1. Choix des fragments

De même que précédemment, on choisit des fragments possédant des éléments de symétrie semblables à ceux de la molécule H_2O . On privilégie alors la même fragmentation que pour BeH_2 :

- fragment 1 : un atome d'oxygène
- fragment 2 : une molécule de dihydrogène H_2 .



2. Inventaire des orbitales à combiner

Fragment 1 : l'atome d'oxygène : $Z = 8$.OA de valence : $2s$ $2p_x$ $2p_y$ $2p_z$ Fragment 2 : H-H donc OM de la molécule H_2 OM : σ σ^* Énergie des orbitales à considérer :

L'OA $2s$ de O a une énergie sensiblement plus faible que les OA $2p$, ou que les OM σ et σ^* de H_2 ; cependant pour la suite, il faut envisager que ces énergies sont assez proches pour pouvoir combiner toutes ces orbitales.

3. Choix des combinaisons linéaires

Avec le choix des axes représenté plus haut, les plans de symétrie commun à la molécule et aux 2 fragments sont :

-
-

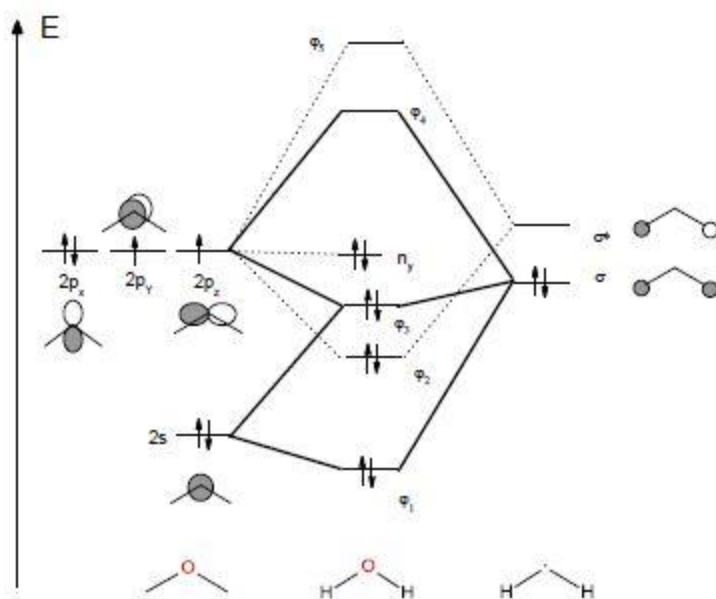
Propriétés de symétrie :

	atome O				molécule H ₂	
	2s	2p _x	2p _y	2p _z	σ	σ^*

Combinaisons linéaires à effectuer :

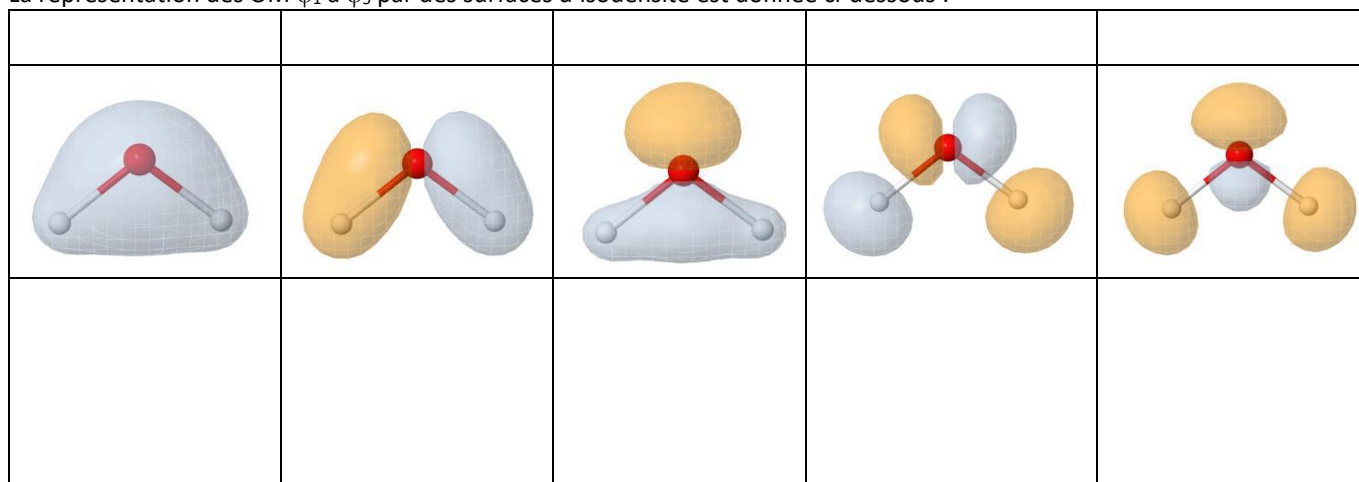
4. Diagramme d'OM

On obtient alors le diagramme ci-dessous :



Représentation des OM

La représentation des OM φ_1 à φ_5 par des surfaces d'isodensité est donnée ci-dessous :



Remarques sur la représentation conventionnelle des OM résultant de l'interaction de 3 OA :

φ_1 : cette OM est plus basse en énergie que les 3 OA d'origine ; on considère dans ce cas que la contribution de $2p_{xO}$ est minime devant celle de $2s_O$ et on ne tient compte que de cette dernière dans la représentation conventionnelle

φ_3 et φ_4 : on tient compte, cette fois-ci des 3 OA d'origine.

- Pour déterminer le signe du coefficient de chaque OA dans la CL effectuée, il faut examiner le caractère liant ou anti liant des CL $2s_O/\sigma$ et $2p_{xO}/\sigma$
- Pour représenter les OA sur O, on effectue un « mélange » de $2s_O$ et $2p_{xO}$ en tenant compte de ces signes : on obtient alors une OA 2p déformée

Application pour φ_3 :

5. Analyse de la structure électronique

Les surfaces d'isodensité des deux premières OM occupées, φ_1 et φ_2 , montrent une probabilité de présence non nulle entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène. Ces OM décrivent les liaisons O-H.

La remarque faite au paragraphe précédent pour BeH_2 reste vraie : les deux liaisons sont rigoureusement équivalentes (au niveau de leur longueur notamment) même si elles ne sont pas décrites par des OM identiques.

Les deux OM occupées suivantes, φ_3 et n_v , sont plus développées sur l'oxygène et peuvent être rapprochées des doublets non liants portés par cet atome dans le modèle de Lewis.