

CHAP A-2 :Orbitales moléculaires

I- Approximations fondamentales

- A- Position du Pb
- B- La Fonction d'onde
- C- Approximation CLOA

II- Interaction entre 2 OA identiques

- A- Obtention des OM
- B- Représentation des OM
- C- Energie des OM
- D- Diagramme orbitalaire

III-Interaction entre 2 OA différentes

- A- Obtention des OM
- B- Représentation des OM, diagramme énergétique
- C- Conséquences

IV- Diagramme des OM des molécules diatomiques homonucléaires

- A- Espèces de la première période
- B- espèces de la seconde période

V- Diagramme d'OM de molécules diatomiques hétéronucléaires:

- A- Cas de HF
- B- Cas de CO

VI- Diagramme d'OM de molécules plus grosses

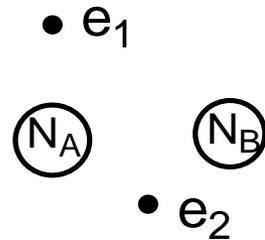
- A- Méthode des fragments
- B- Cas de H₂O
- C- Cas de l'éthène

- La molécule de H_2^+ existe, or elle ne possède qu'1 e^- , il est donc impossible d'en donner une structure de Lewis
- La molécule de O_2 est paramagnétique, or la structure de Lewis ne reflète pas cette propriété.
- \Rightarrow Le modèle de Lewis est simple et efficace à 90% mais il existe des cas ou il est insuffisant. Il faut alors faire appel à la mécanique quantique.

I- Approximations fondamentales :

A- Position du Pb:

Cas de H_2 :



$2 e^- : e_1 \text{ et } e_2 + 2N : N_A \text{ et } N_B$

⇒ On a donc un système à 4 corps.

Or en mécanique quantique, on ne sait résoudre que les systèmes à 2 corps (H et hydrogénoïdes).

⇒ Approximations (développées sur demande sauf celle du C)

B- La fonction d'onde

1- OM :

Cette fois on cherche les **fonctions d'ondes monoélectroniques de la molécule** φ_i : **Orbitale Moléculaire (OM)**.

φ_i n'a pas réellement de sens physique, c'est uniquement une fonction mathématique.

... mais elle contient toute l'information concernant la particule.

2- Densité de probabilité de présence :

Seul le carré de la fonction d'onde à une signification physique φ^2 ou $\varphi\varphi^*$

Car $d^3P = \varphi^2 d^3\tau$ représente la probabilité de trouver 1 électron à l'instant t , dans le volume $d^3\tau = dx dy dz$, autour du point $M(x,y,z)$.

φ^2 est donc la densité de probabilité de présence de l'électron

3- Densité volumique de charge

$\rho = \varphi^2 \times -e$ est la densité de charge

4- Propriété de la fonction d'onde :

la probabilité de trouver l'électron dans tout l'espace vaut 1,

$$\text{cad } \iiint_{\text{toute l'espace}} \varphi^* \varphi d^3\tau = 1$$

φ doit vérifier la relation appelée « **condition de normalisation** ».

Lorsque l'on a imposé cette condition à la fonction, on dit que la fonction d'onde est **normalisée**.

5- Etat stationnaire : indépendant du temps.

On ne s'intéressera alors qu'à la partie spatiale de $\varphi(\mathbf{x}, \mathbf{y}, \mathbf{z})$.

6- Solution de l'équation de Schrödinger (HP) : $\hat{H}_{\text{é-}} \varphi_i = E_i \varphi_i$

- \hat{H} est l'opérateur de Hamilton ou **Hamiltonien électronique**, il contient toute la physique du problème
- E est l'énergie totale du système dont l'état est décrit par la fonction d'onde Ψ .

C- Approximation : Méthode CLOA

- Comment trouver l'allure des OM ???
- On décide de considérer que les OM sont construites à partir des OA selon une combinaison linéaire :
Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques χ_j (CLOA) des différents atomes de la molécule.

- Cad

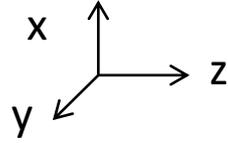
$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

- Les OA sont connues (cf chap A-1), il reste à trouver les c_{ij} .
- Le but de ce cours n'est pas de faire des calculs mais de prévoir l'allure des OM.

II- Interaction entre 2 OA identiques :

- On considère l'interaction entre 2 OA identiques pour des molécules homonucléaires type H_2 , H_2^+ , He_2 , He_2^+ ...
- Ex H_2 : $H_A - H_B$, on considère l'interaction des 2 OA $1s_A = \chi_A$ et $1s_B = \chi_B$
- On cherche les 2 OM issues des 2 OA χ_A et χ_B .

A- Obtention des OM



- On cherche les 2 OM issues des 2 OA χ_A et χ_B : $\varphi_i = c_{iA}\chi_A + c_{iB}\chi_B$
 - On cherche c_{iA} et c_{iB}

• Symétrie du Pb : H_A-H_B 3 plans de sym

• Mise en équation :

• D_i = Densité de proba de présence d'1 e- ds l'OM φ_i

• $D_i = \varphi_i \varphi_i^* = \varphi_i^2$ (on considère la fonction comme réelle)

• $D_i = c_{iA}^2 \chi_A^2 + c_{iB}^2 \chi_B^2 + 2c_{iA}c_{iB}\chi_A\chi_B$
 - Important autour de H_A autour de H_B entre H_A et H_B

• *Intégrons sur tout l'espace* :

$$\iiint_{\text{ttespace}} D_i d^3\tau = 1 = c_{iA}^2 \iiint_{\text{ttespace}} \chi_A^2 d^3\tau + c_{iB}^2 \iiint_{\text{ttespace}} \chi_B^2 d^3\tau + 2c_{iA}c_{iB} \iiint_{\text{ttespace}} \chi_A\chi_B d^3\tau$$

• Or les OM et les OA sont normées : $\iiint_{\text{ttespace}} \chi_A^2 d^3\tau = 1$
 $1 = c_{iA}^2 + c_{iB}^2 + 2c_{iA}c_{iB} \iiint_{\text{ttespace}} \chi_A\chi_B d^3\tau$

• **Définition** :

- $\iiint_{\text{ttespace}} \chi_A\chi_B d^3\tau = S_{AB}$: intégrale de recouvrement entre les OA χ_A et χ_B

- Ce terme montre qu'il y a une interaction entre χ_A et χ_B .

• $S_{AB} = 1$ si $\chi_A = \chi_B$ cad mêmes OA sur le même atome

• $S_{AB} = 0$ si $\chi_A \perp \chi_B$

• $-1 \leq S_{AB} \leq 1$

• On doit alors résoudre : $1 = c_{iA}^2 + c_{iB}^2 + 2c_{iA}c_{iB}S_{AB}$

- On peut montrer qu'il existe 2 solutions au pb qui utilise la symétrie du système :
- 1^{ère} solution : $c_{iA} = +c_{iB} = k$
 - On a alors $\varphi_+ = k(\chi_A + \chi_B)$
- 2^{ème} solution : $c_{iA} = -c_{iB} = k'$
 - alors on a $\varphi_- = k'(\chi_A - \chi_B)$
- **Conclusion** : à Partir de 2 OA identiques χ_A et χ_B , on construit 2 OM φ_+ et φ_- .

- **Généralisation** : à Partir de n OA, on construit n OM.

- Rmq : on peut montrer que $k = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$ et $k' = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

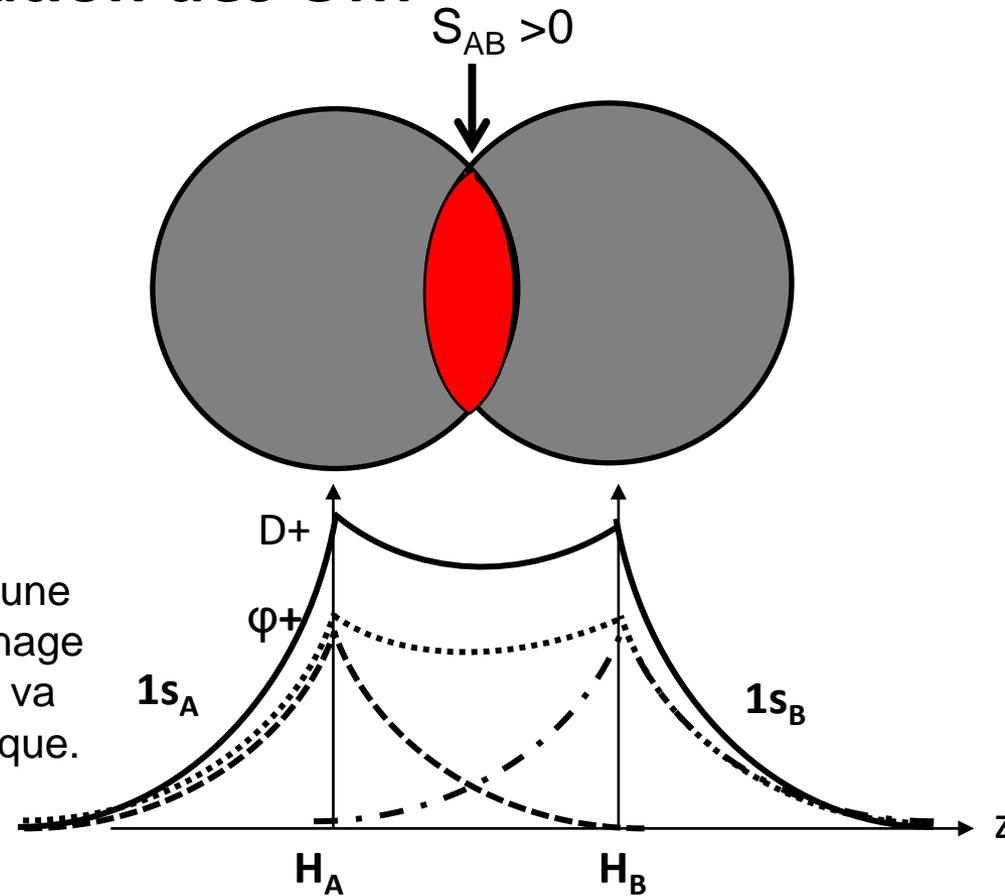
B- Représentation des OM

- OM

- $\varphi_+ = k(\chi_A + \chi_B)$

- Etude de φ_+

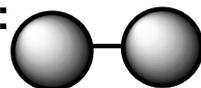
- φ_+ est symétrique par rapport à la permutation de χ_A et χ_B .
 - φ_+ est très importante entre H_A et H_B . L'électron qui occupera φ_+ aura donc une forte probabilité de présence au voisinage des 2 noyaux et entre les 2 noyaux. Il va donc contribuer à la liaison interatomique.



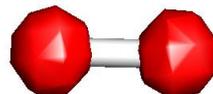
- $S_{AB} > 0$

- φ_+ est dite OM liante.

- représentation :



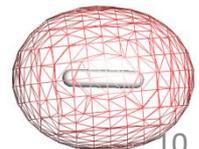
ou



en réalité



ou



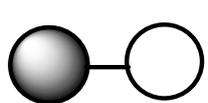
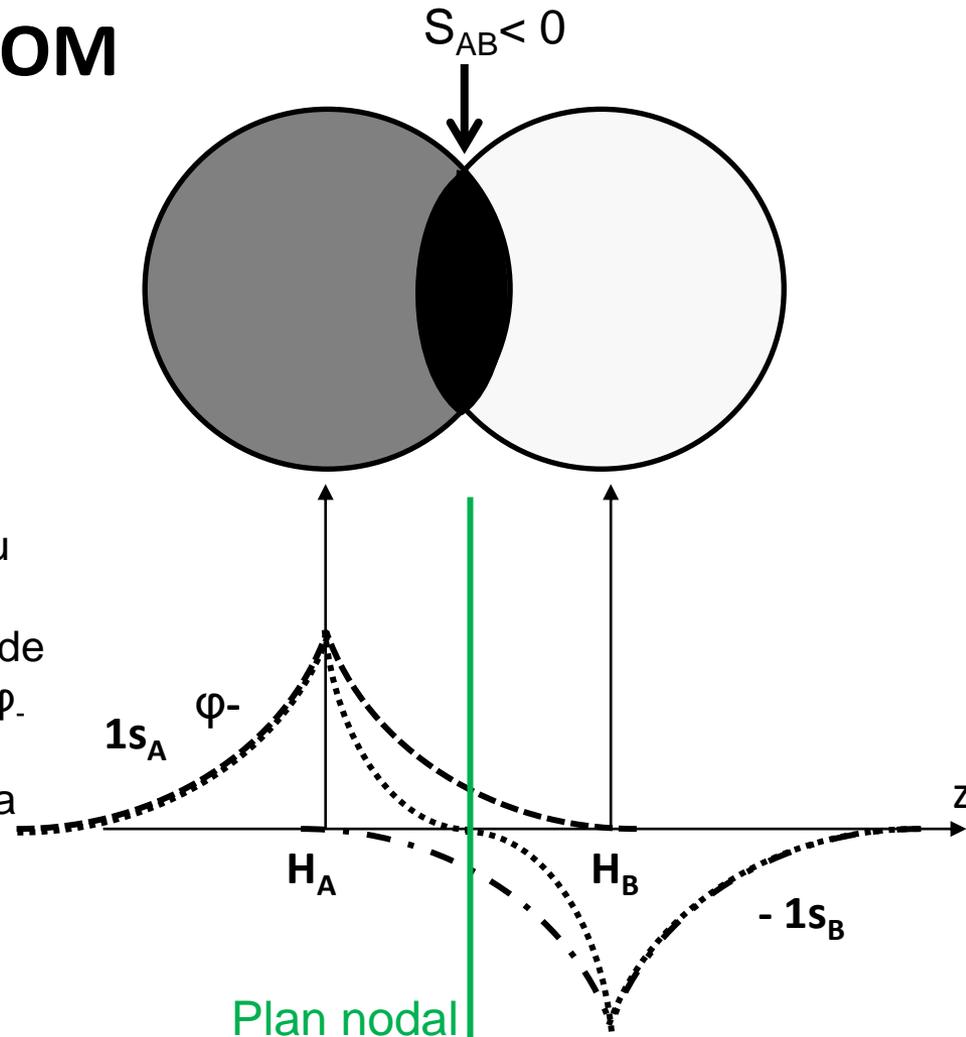
B- Représentation des OM

- OM

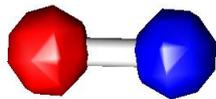
- $\varphi_- = k'(\chi_A - \chi_B)$

- Etude de φ_-

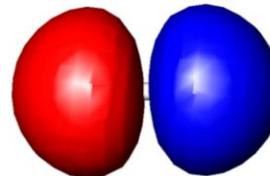
- φ_- est antisymétrique par rapport à la permutation de χ_A et χ_B .
 - φ_- est nulle entre H_A et H_B , ceci est dû au recouvrement négatif. On a donc une probabilité nulle de trouver l'e-, on parle de **un plan nodal**. L'électron qui occupera φ_- sera rejeté à l'extérieur de la zone internucléaire. Il ne va pas contribuer à la liaison.
 - $S_{AB} < 0$
 - Φ_- est dite OM antiliante.
 - représentation :



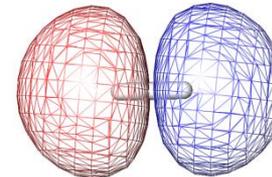
ou



en réalité



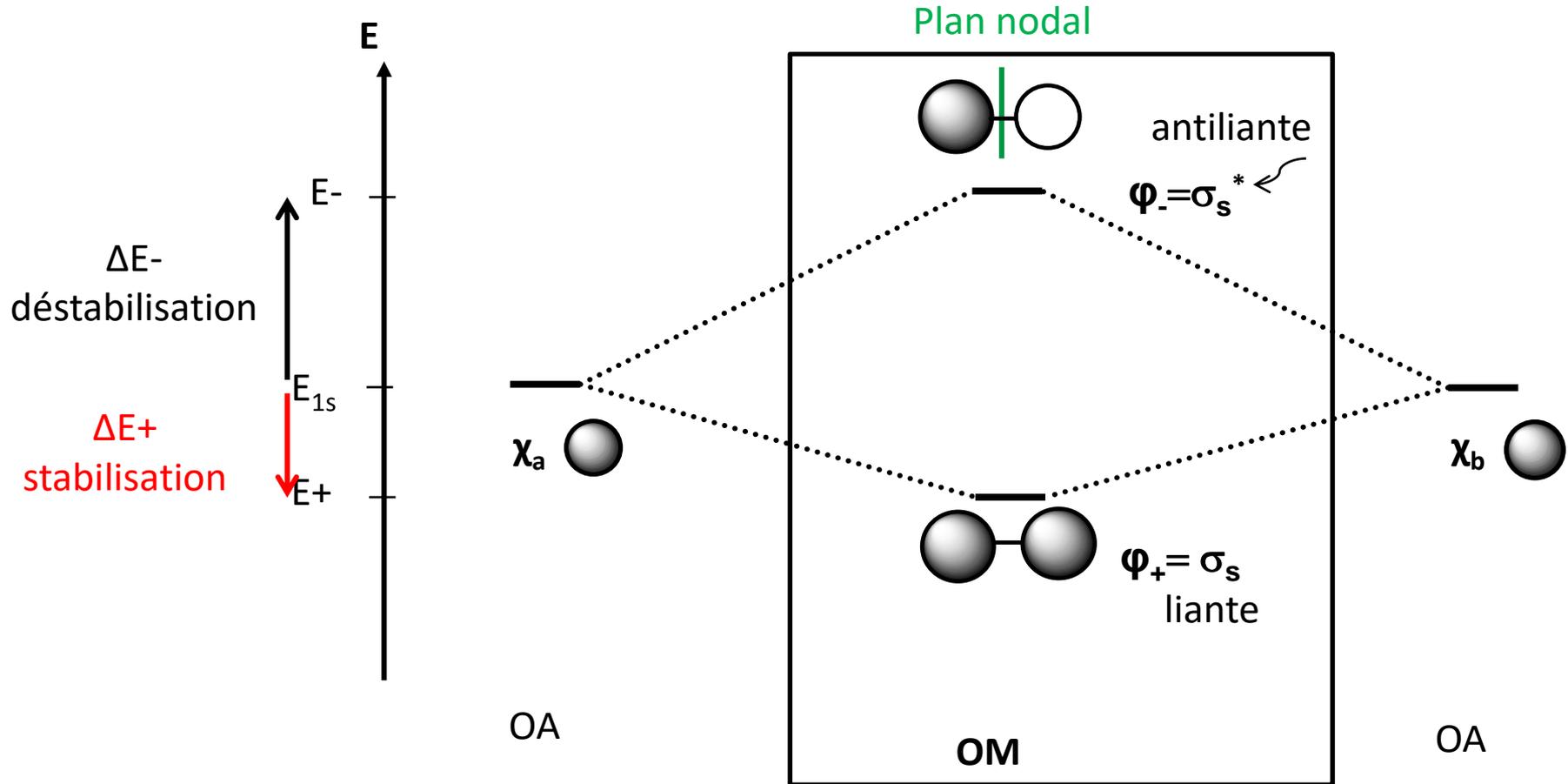
ou



C- Energie des OM φ_+ et φ_-

- On peut montrer que :
 - $E_+ < E_{1s}$
 - $E_- > E_{1s}$
- Et que :
 - $|\Delta E_+| = |E_{1s} - E_+| < \Delta E_- = E_- - E_{1s}$
 - la déstabilisation est plus forte que la stabilisation

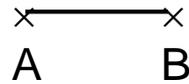
D- Diagramme orbitalaire *****



- La déstabilisation est plus importante que la stabilisation : $|\Delta E_+| < \Delta E_-$.
- Et ΔE_+ et ΔE_- sont proportionnelles à S
- L'interaction entre 2 OA identiques donne lieu à 2 OM : 1 liante plus stable que les OA et une antiliante moins stable

III- Interaction entre 2 OA différentes :

A- Obtention des OM

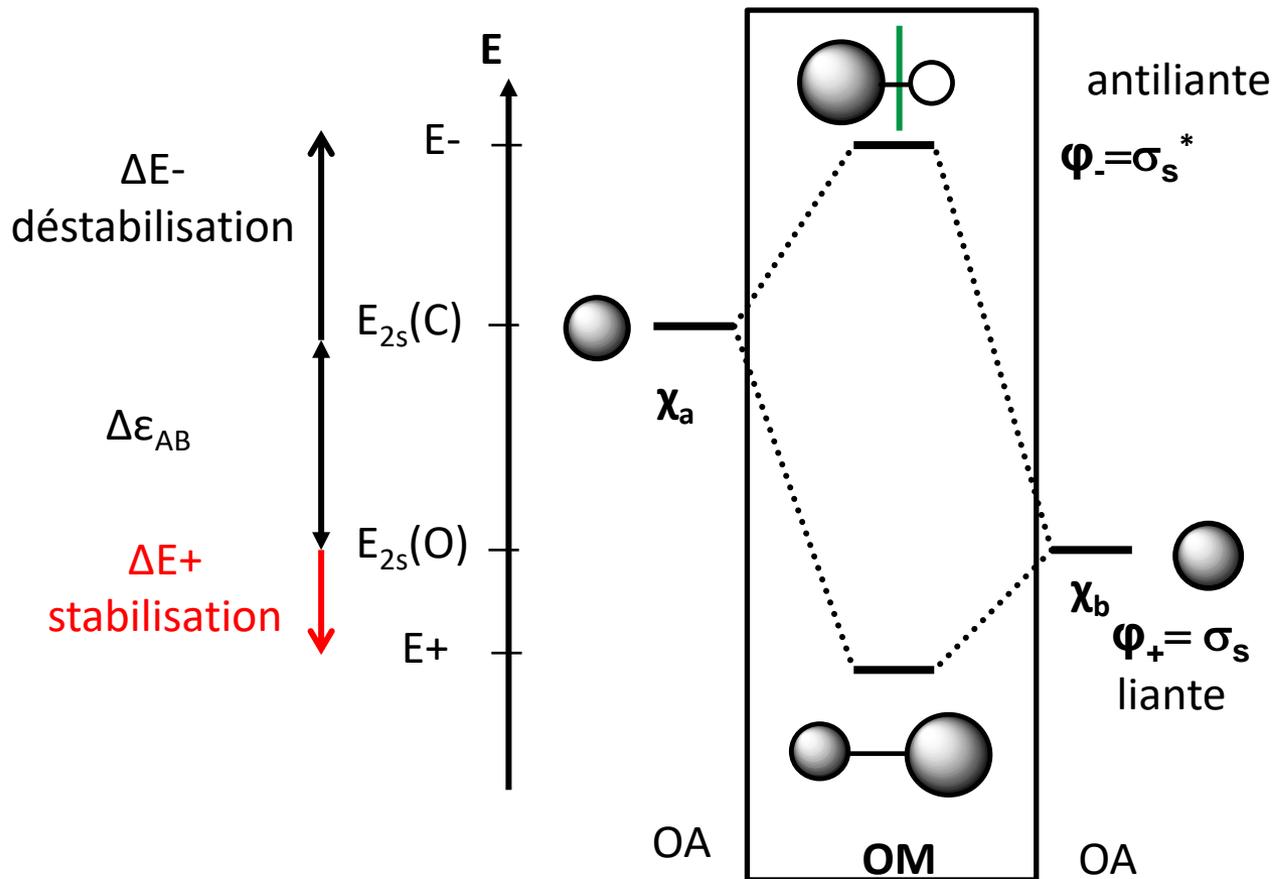


$\chi_A \neq \chi_B$ 2 OA d'énergies différentes

- On cherche toujours :
 - Les 2 OM $\varphi_i = c_{iA}\chi_A + c_{iB}\chi_B$ cad les c_{ij}
 - Les E_i associées
- pas de symétrie au problème $\Rightarrow |c_{iA}| \neq |c_{iB}|$.
- Nous ne verrons pas la résolution de ce système (pas de quantitatif). On ne va donner que les tendances (qualitatif).

B- Représentation des OM : diagramme énergétique

Plan nodal



Point de vue énergétique

- $|\Delta E_+| < \Delta E_-$
- ΔE_+ et ΔE_- sont proportionnelles à $S^2/\Delta \epsilon_{AB}$

l'atome B est plus électro-négatif que A, car $E_{2s}(B) < E_{2s}(A)$

Point de vu de l'OM

- ϕ_+ aussi appelée σ_s se développe plus sur χ_B que sur χ_A car E_+ est plus proche de $E_{\chi_B} \Rightarrow$ C'est une OM liante
- ϕ_- aussi appelée σ_s^* se développe plus sur χ_A que sur χ_B car E_- est plus proche de $E_{\chi_A} \Rightarrow$ C'est une OM antiliante

C- conséquences

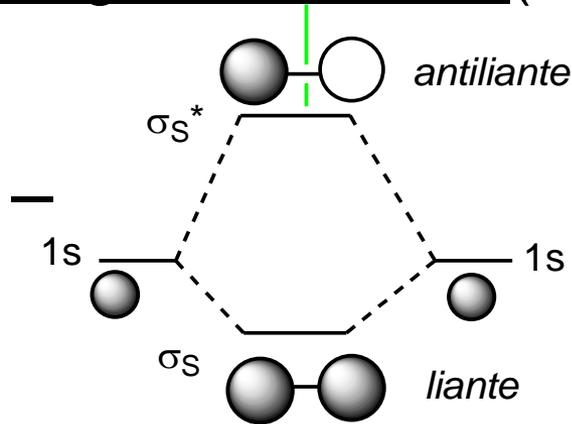
- L'interaction sera d'autant plus stabilisante que :
 - S est grand
 - $\Delta\varepsilon_{AB}$ est faible
- Pas d'interaction entre OA si :
 - $S=0$
 - $\Delta\varepsilon_{AB}$ est grand

IV- Diagramme d'OM des molécules homonucléaires diatomiques :

On ne prend en compte que les OA de la couche de valence pour construire des OM

A- espèces de la 1^{ère} période : H_2 , H_2^+ , He_2 , He_2^+ ...

- Diagramme d'OM (OA utilisées : $1s_A$ et $1s_B$: cas du II-) :



On parle d'**OM de type σ** , lorsqu'elle possède une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire

- Règles de remplissage : On utilise les mêmes règles de remplissage que pour les atomes :
 - exclusion de Pauli : au maximum 2 e- par OM
 - règle de Hund : appariement minimal des spins dans le cas d'OM dégénérées
 - On remplit les OM par ordre d'énergie croissante.

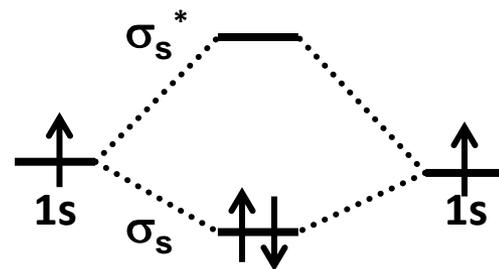
- **Cas de H₂**

- Dans le cas de H₂, 2 e⁻ à placer
- ⇒ configuration électronique : σ_s^2
- Energie de liaison : $H_2(g) \rightarrow 2H\cdot(g)$
- $E_l = 2 \times E(H) - E(H_2) = 2 \times E(1s) - 2 \times E(\sigma_s)$
 $= -2 \times \Delta E_+ = 432 \text{ kJ.mol}^{-1}$

- Indice de liaison :

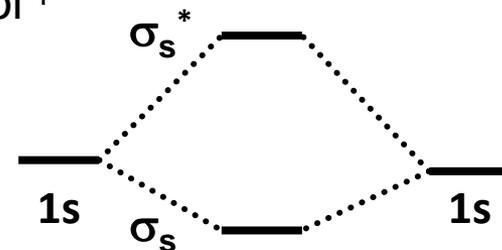
$$i = \frac{(n_{e\text{-liant}} - n_{e\text{-antiliant}})}{2}$$

- ici $i = (2 - 0) / 2 = 1 \Rightarrow$ 1 liaison simple de type σ .
- La théorie de Lewis est donc correct : $H\cdot\cdot\cdot H$ (ce sont les 2 e⁻ σ)

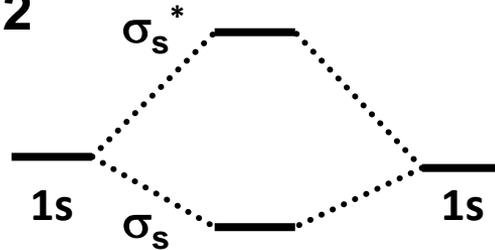


- **Cas de H₂⁺**

- Nbre d'e⁻ à placer :
- ⇒ configuration électronique :
- $E_l = 1 \times E(H) - E(H_2^+) = E(1s) - 1 \times E(\sigma_s) = -\Delta E_+ = 256 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- $i = \dots\dots\dots$
- Pas de représentation de Lewis possible



- **Cas de He₂**



- 4 e⁻ à placer
- \Rightarrow Configuration électronique :
- $E_l =$
 $=$
 $=$
 < 0 !!!!
- Le système lié n'est donc pas stable par rapport aux atomes libres \Rightarrow la liaison n'existe pas !!!
- On peut illustrer ceci à l'aide de l'indice de liaison :
- $i = \dots\dots\dots$
 \Rightarrow pas de liaison entre les atomes !!!

- **Comparaisons :**

	H_2	H_2^+	He_2	He_2^+
Configuration électronique				
i				
E_l(kJ.mol⁻¹)	432	256		251
L (pm)	74	106		108

- Plus i est grand
 - \Rightarrow plus la liaison est forte
 - \Rightarrow plus E_l est grand
 - \Rightarrow plus la liaison est plus courte.

B- Espèce de la 2^{nde} période

Li Be B C N O F Ne

1- position du Pb

- On doit considérer en théorie pour chaque atome les OA 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz. Cependant les OA 1s sont très contractées et très basse en énergie. Donc $\Delta\varepsilon_{AB}$ est important. Il n'y aura pas d'interaction entre les OA 1s et les OA de valence.
- Rmq : Les OA de cœur restent caractéristiques de l'atome et non de la molécule.
- Les 8 OA retenues pour la CLOA sont les **OA de valence**, cad 2s, 2px, 2py, 2pz.

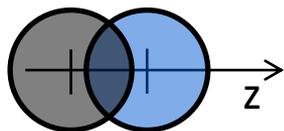
2- Interactions

- **Rappel**
 - si $S > 0 \Rightarrow$ OM liante
 - si $S < 0 \Rightarrow$ OM antiliante
 - $S = 0 \Rightarrow$ pas d'interaction
 - $\Delta\varepsilon_{AB}$ faible \Rightarrow interaction
 - $\Delta\varepsilon_{AB}$ grand \Rightarrow pas interaction
 - 8 OA donnent naissance à 8 OM

Du point de vue du recouvrement

- Interaction de $2s_A$ avec toutes les OA de valence de B

– $2s_A-2s_B$



$S \neq 0 \Rightarrow$ interaction

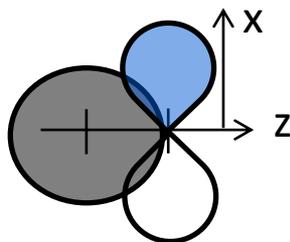
\exists une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire: on parle de **recouvrement axial**

\Rightarrow OM σ

– $2s_A-2px_B$

$S_{\text{tot}} = S_+ + S_- = 0$

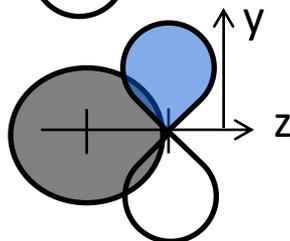
\Rightarrow pas d'interaction



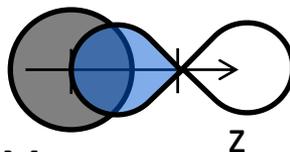
– $2s_A-2py_B$

Idem à $2s_A-2px_B$

\Rightarrow pas d'interaction



– $2s_A-2pz_B$



$S \neq 0 \Rightarrow$ interaction

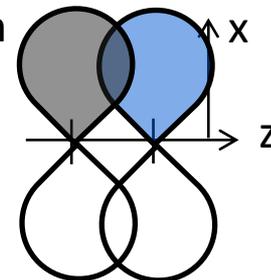
recouvrement axial \Rightarrow OM σ

- Interaction de $2px_A$ avec toutes les OA de valence de B

• $2px_A-2s_B \Leftrightarrow 2s_A-2px_B$

\Rightarrow pas d'interaction

• $2px_A-2px_B$

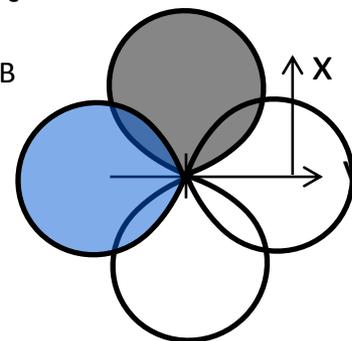


$S \neq 0 \Rightarrow$ interaction

pas de symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire: on parle de **recouvrement latéral**

\Rightarrow OM π

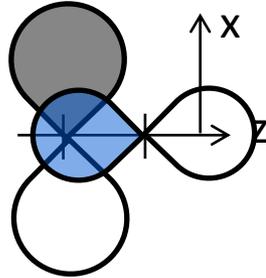
• $2px_A-2py_B$



$S_{\text{tot}} = 0$

\Rightarrow pas d'interaction

$- 2p_{x_A} - 2p_{z_B}$
 $S_{\text{tot}} = 0$
 \Rightarrow pas d'interaction



- Interaction de $2p_{y_A}$ avec toutes les OA de valence de B $\Leftrightarrow 2p_{x_A}$ avec OA de B

$- 2p_{y_A} - 2s_B \Leftrightarrow 2s_A - 2p_{y_B}$
 \Rightarrow pas d'interaction
 $- 2p_{y_A} - 2p_{x_B} \Leftrightarrow 2p_{x_A} - 2p_{y_B}$
 \Rightarrow pas d'interaction
 $- 2p_{y_A} - 2p_{y_B} \Leftrightarrow 2p_{x_A} - 2p_{x_B}$
 $S \neq 0 \Rightarrow$ interaction

recouvrement latéral \Rightarrow OM π

$- 2p_{y_A} - 2p_{z_B} \Leftrightarrow 2p_{x_A} - 2p_{z_B}$
 \Rightarrow pas d'interaction

- Interaction de $2p_{z_A}$ avec toutes les OA de valence de B

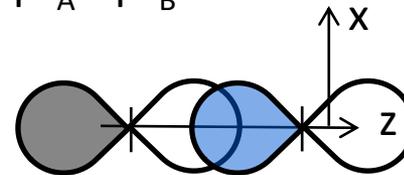
$\bullet 2p_{z_A} - 2s_B \Leftrightarrow 2s_A - 2p_{z_B}$
 $S \neq 0 \Rightarrow$ interaction

recouvrement axial \Rightarrow OM σ

$\bullet 2p_{z_A} - 2p_{x_B} \Leftrightarrow 2p_{x_A} - 2p_{z_B}$
 \Rightarrow pas d'interaction

$\bullet 2p_{z_A} - 2p_{y_B} \Leftrightarrow 2p_{y_A} - 2p_{z_B}$
 \Rightarrow pas interaction

$\bullet 2p_{z_A} - 2p_{z_B}$

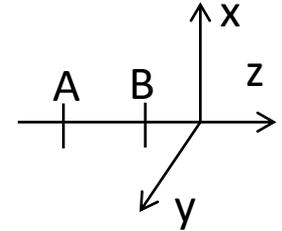


$S \neq 0 \Rightarrow$ interaction

recouvrement axial \Rightarrow OM σ

- **Autre dem**
- On peut retrouver ces résultats en tenant compte de la symétrie du système (**qui doit être commune aux atomes et à la molécule**): Oxz et Oyz sont 2 plans de symétrie. Regardons l'effet des symétries sur chacune de OA :

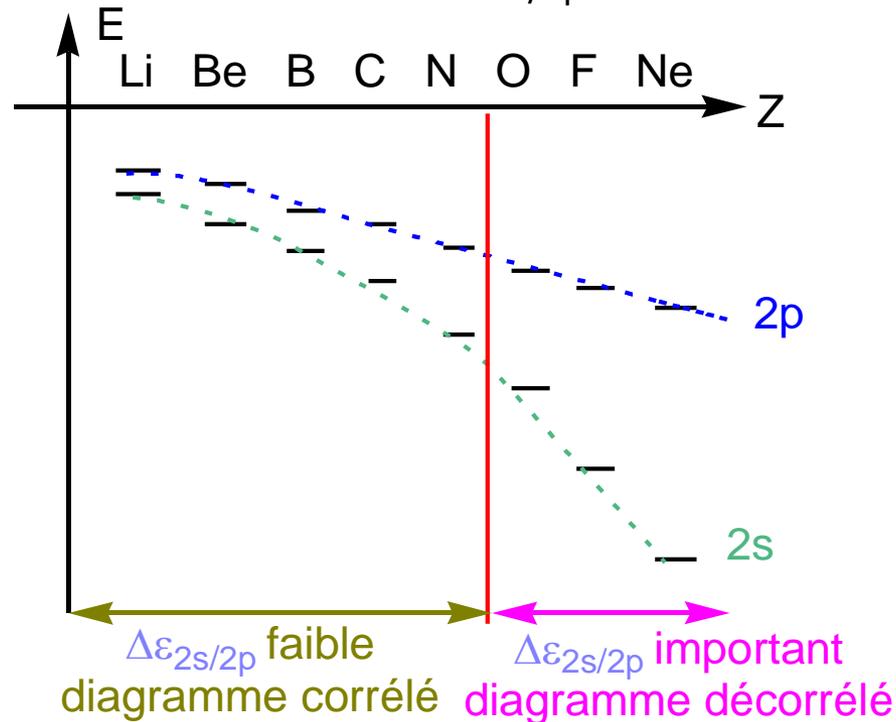
OA	2s 	2px 	2py 	2pz 
Oxz 				
Oyz 				



Une OA est dite symétrique ou antisymétrique par rapport à un plan si son image dans un miroir, représenté par ce plan, est identique à l'OA de départ. Elle est symétrique si les signes sont identiques, antisymétrique si les signes sont inversés (rappel : la partie coloriée est positive, partie blanche est négative).

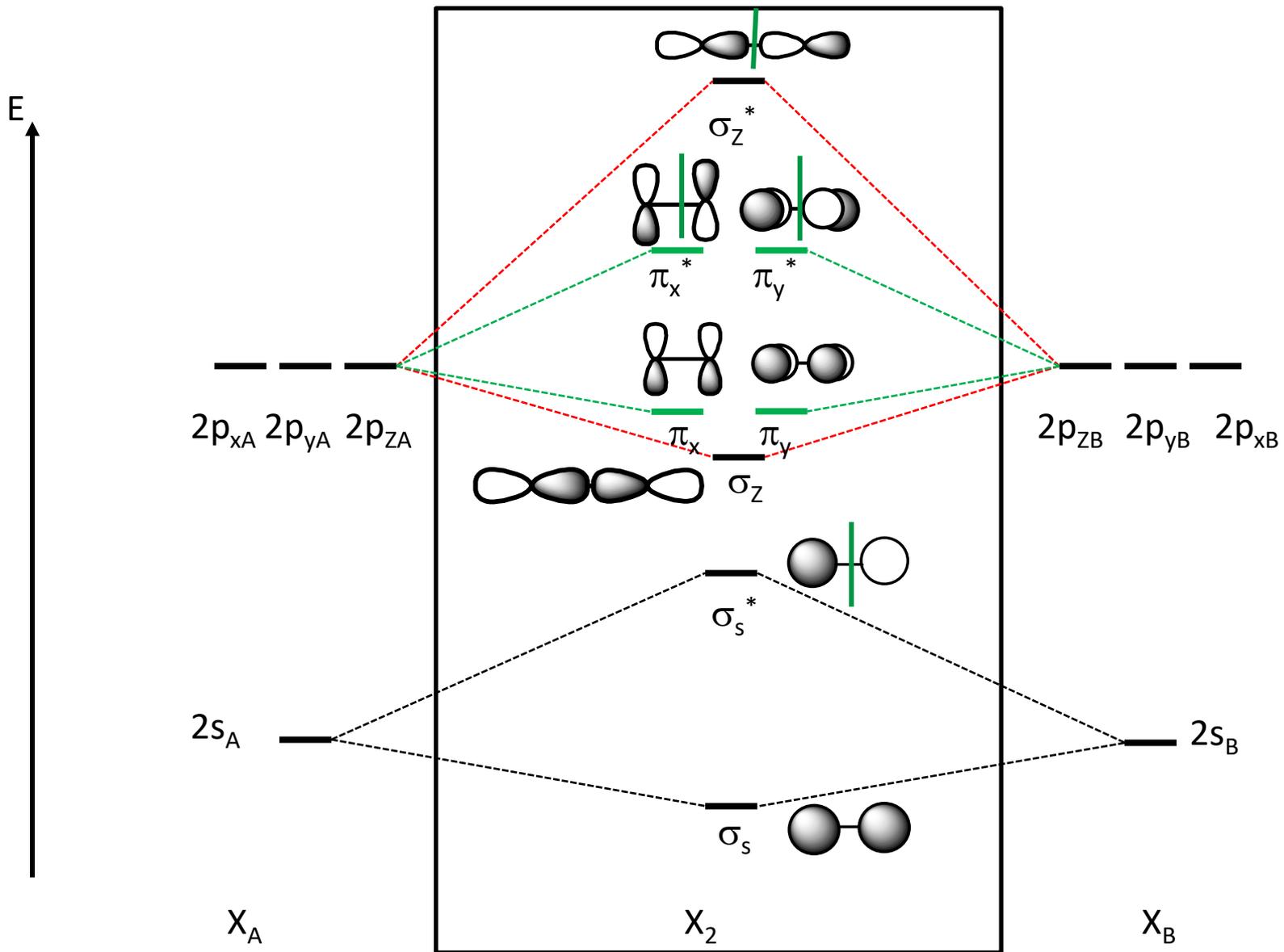
- **Résumé :**
- Du point de du recouvrement, on considère les interactions :
 - $2s_A, 2s_B, 2p_{z_A}, 2p_{z_B}$ soient 4 OA \Rightarrow **4 OM σ : 2 σ + 2 σ^***
 - $2p_{x_A}$ et $2p_{x_B}$ soient 2 OA \Rightarrow **2 OM : 1 π_x + 1 π_x^***
 - $2p_{y_A}$ et $2p_{y_B}$ soient 2 OA \Rightarrow **2 OM : 1 π_y + 1 π_y^***
 - Globalement 8 OA qui vont former 8 OM : 4 liaisons σ + 4 antiliasons
- Par ailleurs il existe 2 types de recouvrement : axial S_σ et latéral S_π . Et on a toujours $|S_\sigma| > |S_\pi|$. **Les interactions σ sont beaucoup plus fortes que les interactions π** , ce qui explique que les liaisons σ soient plus fortes que les liaisons π .

Du point de vue énergétique : $\Delta\varepsilon_{2s/2p}$



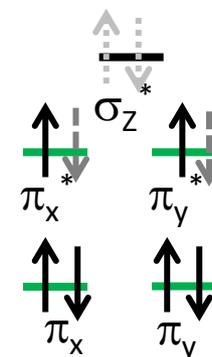
- De Li à N, $\Delta\varepsilon_{2s/2p}$ est faible, il faut donc considérer l'interaction entre les 4 OA $2s_A$, $2s_B$, $2pz_A$ et $2pz_B$: on parle de **diagramme corrélé**
- Pour O, F et Ne, $\Delta\varepsilon_{2s/2p}$ est importante, on peut donc négliger l'interaction entre les OA de type $2s$ et $2pz$. On ne considère que les interactions $2s_A$ avec $2s_B$ et séparément $2pz_A$ et $2pz_B$: on parle de **diagramme décorrélé**

3- Diagramme décorrélié : O₂, F₂, Ne₂



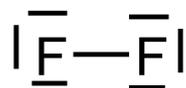
- **Cas de O₂ : 12 e⁻ à placer**

- Configuration électronique : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$
- \Rightarrow O₂ possède 2 e⁻ célibataires, c'est donc bien une molécule paramagnétique contrairement à ce que laisse penser la structure de Lewis qui est donc fausse
- Indice de liaison : $i = (\dots - \dots) / 2 = \dots$ $i_\pi = (4 - 2) / 2 = 1$ $i_\sigma = (4 - 2) / 2 = 1$
- C'est donc bien une liaison double constituée d'1 liaison de type σ et d'1 de type π qui lie les 2 atomes d'oxygène



- **Cas de F₂ : 14 e⁻ à placer**

- Configuration électronique : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$
- Indice de liaison : $i = (8 - 6) / 2 = 1$ $i_\pi = (\dots - \dots) / 2 = \dots$ $i_\sigma = (\dots - \dots) / 2 = \dots$
- C'est donc bien une liaison simple de type σ qui lie les 2 atomes de fluor : la structure de Lewis est donc correcte.

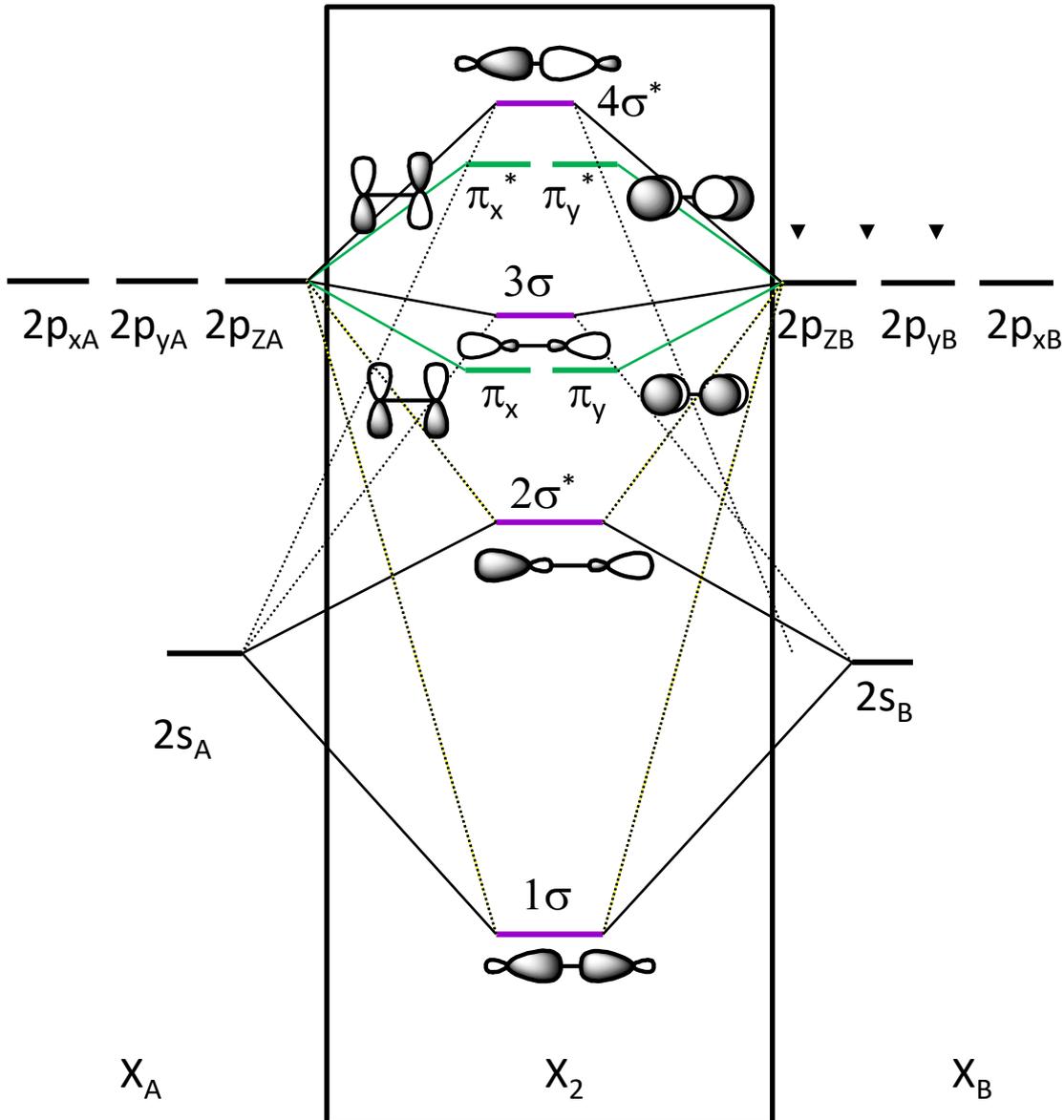


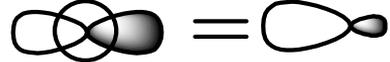
- **Cas de Ne₂ : 16 e⁻ à placer**

- Configuration électronique : $\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2} \sigma_z^{*2}$
- Indice de liaison : $i = (8 - 8) / 2 = 0 \Rightarrow$ la molécule n'existe pas.



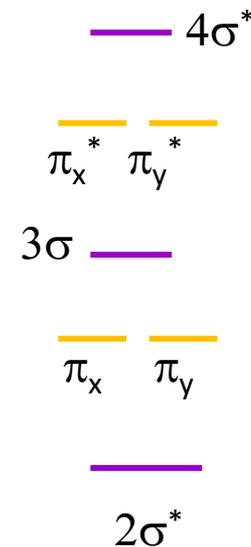
4- Diagramme corrélé : $\text{Li}_2, \text{Be}_2 \dots \text{N}_2$



- Les calculs montrent que dans le cas de l'interaction des 4 OA, les OA σ_s et σ_s^* sont stabilisées alors que les OA σ_z et σ_z^* sont déstabilisées p/r au système non corrélé. On observe alors une **inversion entre les niveaux $\pi_{x,y}$ et σ_z** .
- Rmq : on doit mélanger $2s_A$ avec $2p_{zA}$: allure des nouvelles OA de base :  = 
- Rmq2 : L'allure des OM n'est pas à connaître, elle vous sera donnée mais elle est à comprendre.

- **Cas de B₂ : 6 e-** à placer

- Configuration électronique :
- B₂ est une molécule paramagnétique ce qui est bien observé expérimentalement. Remarquons que si le diagramme avait été non corrélé, on aurait trouvé une molécule diamagnétique.
- Indice de liaison : $i = \dots\dots\dots$ $i_{\pi} = \dots\dots\dots$
 $i_{\sigma} = \dots\dots\dots$
- Il n'existe pas de structure de Lewis convenable, car les 2 B sont liés par 2 e- π célibataires !!!



- **Cas de N₂ : 10 e-** à placer

- Configuration électronique :
- N₂ est une molécule diamagnétique
- Indice de liaison : $i = \dots\dots\dots$ $i_{\pi} = \dots\dots\dots$
 $i_{\sigma} = \dots\dots\dots$
- C'est donc bien une liaison triple constituée d'1 liaison de type σ et de 2 liaisons π : la structure de Lewis est donc correcte :



- Rmq : pour les éléments de la troisième période $\Delta\epsilon_{3s/3p}$ est toujours faible. On a donc un diagramme corrélé pour toutes ces molécules diatomiques (le diagramme de F₂ est différent de celui de Cl₂)



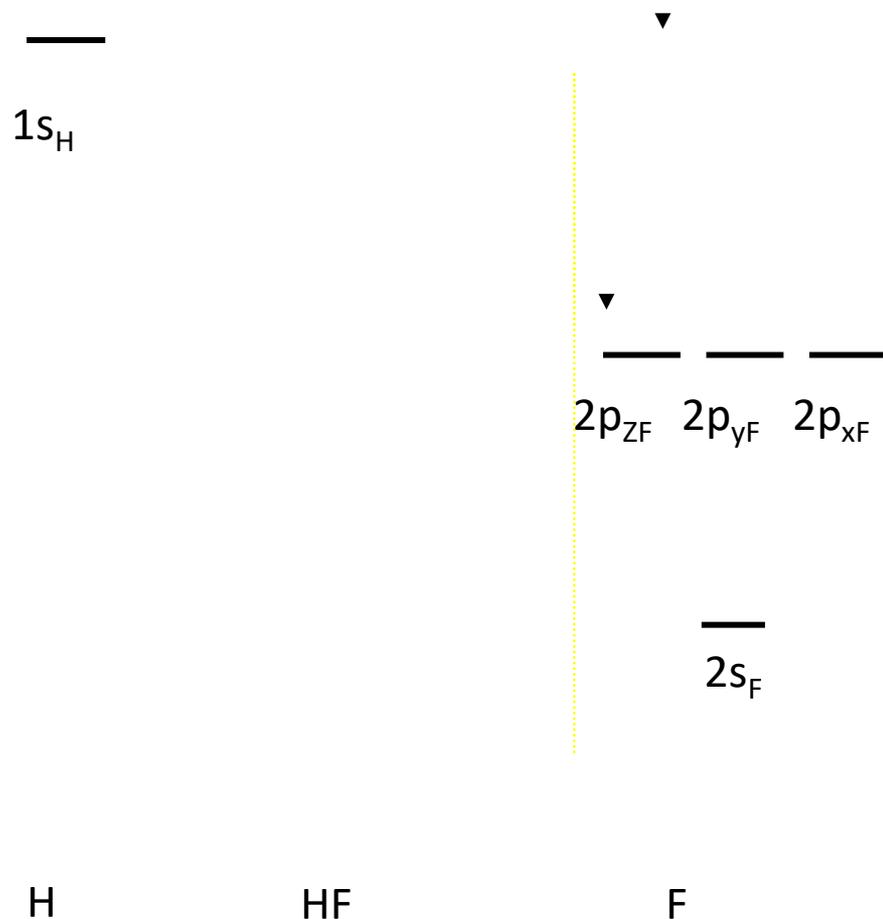
V- Diagramme d'OM de molécules diatomiques hétéronucléaires:

A- cas de HF

1- OA et interactions :

- OA à considérer :
 - Pour H :
 - Pour F :
- Combien d'OM obtiendra-t-on ?
- Qui a ses OA les plus basses ?
 -
- Quelles OA de F et de H ont un recouvrement NON nul ?
 -
 -
 -
 -
- A votre avis, peut-on négliger une interaction ?
 -

2- Diagramme orbitalaire:



3- interprétation:

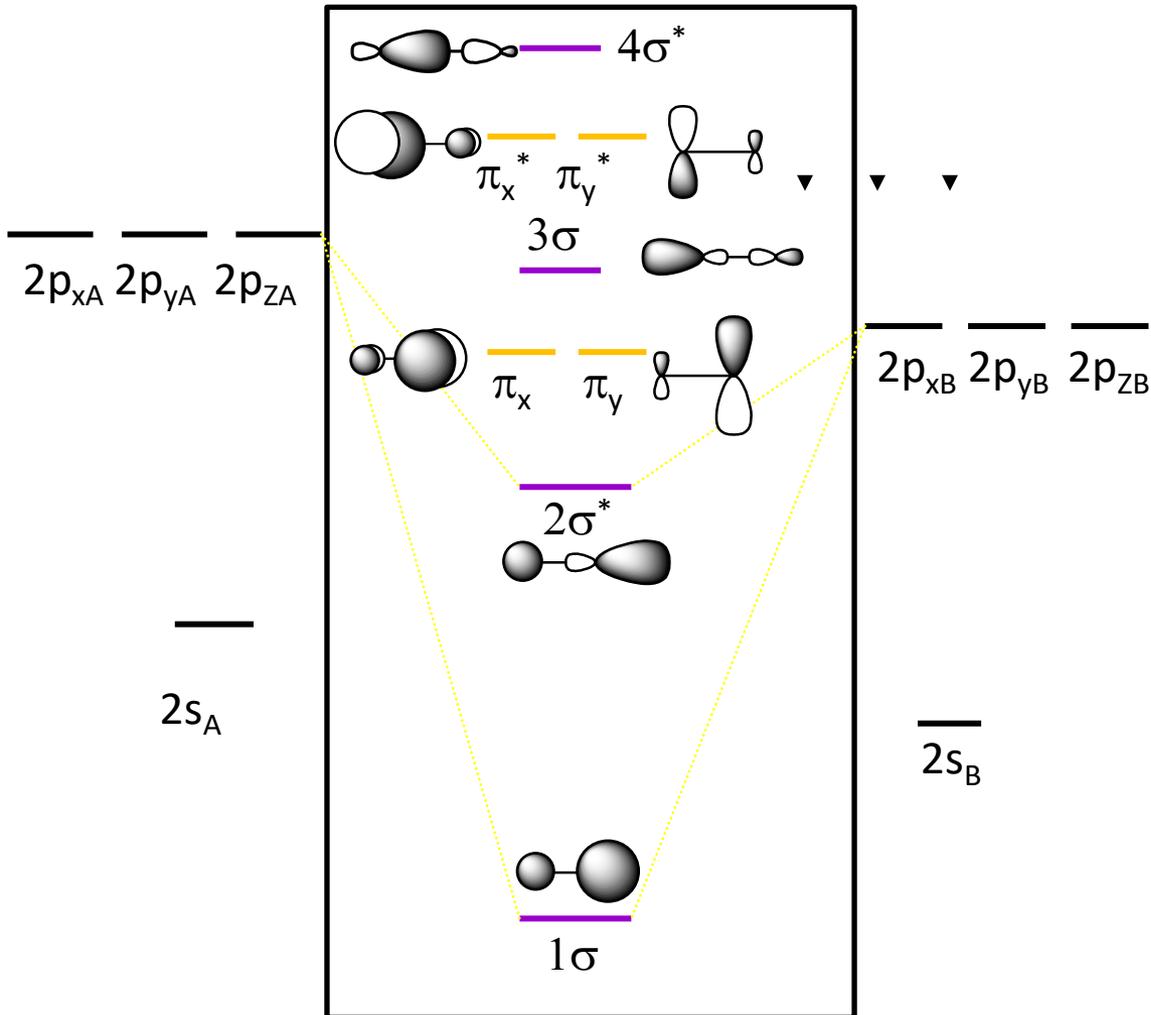
- Configuration e-nique :
- Indice de liaison
- Comparaison avec le modèle de Lewis
- Polarité de la liaison

B- cas de CO

1- OA et interactions :

- OA à considérer :
 - Pour C :
 - Pour O :
- Combien d'OM obtiendra-t-on ?
- Qui a ses OA les plus basses ?
 -
- Quelles OA de C et de O ont un recouvrement NON nul ?
 -
 -
 -
 -
- Ici aucune interaction ne peut être négligée.

2- Diagramme orbitalaire:



3- interprétation:

- Configuration e-nique :
- Indice de liaison
- Comparaison avec le modèle de Lewis
- Polarité de la liaison (0.1D)

VI- Diagramme d'OM de molécules plus grosses :

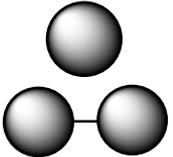
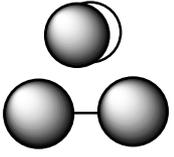
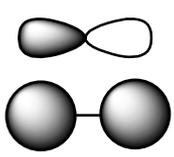
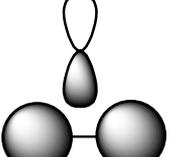
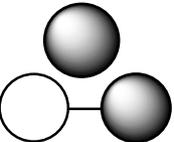
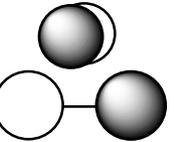
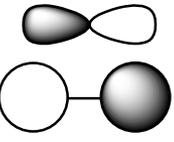
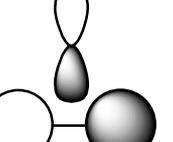
A- La méthode des fragments

- L'idée : décomposer le « gros » système C en 2 sous-systèmes A et B appelés **fragments** dont on connaît les OM (OM_A et OM_B).
- Ensuite on obtient les OM de C en faisant une CLOM des OM des 2 fragments.
- Les règles du jeu de la CLOM sont les mêmes que celles de la CLOA
- Il y a interaction entre 2 OM des fragments A et B si :
 - La différence d'énergie entre les 2 OM est faible
 - Le recouvrement est NON nul
- Exemples :
 - 1- H_2O : Fragments proposés
 - 2- CH_2 : Fragments proposés
 - 3- H_2CO (méthanal) : Fragments proposés
 - 4- éthène : Fragments proposés

B- cas de H₂O

1- OM et interactions :

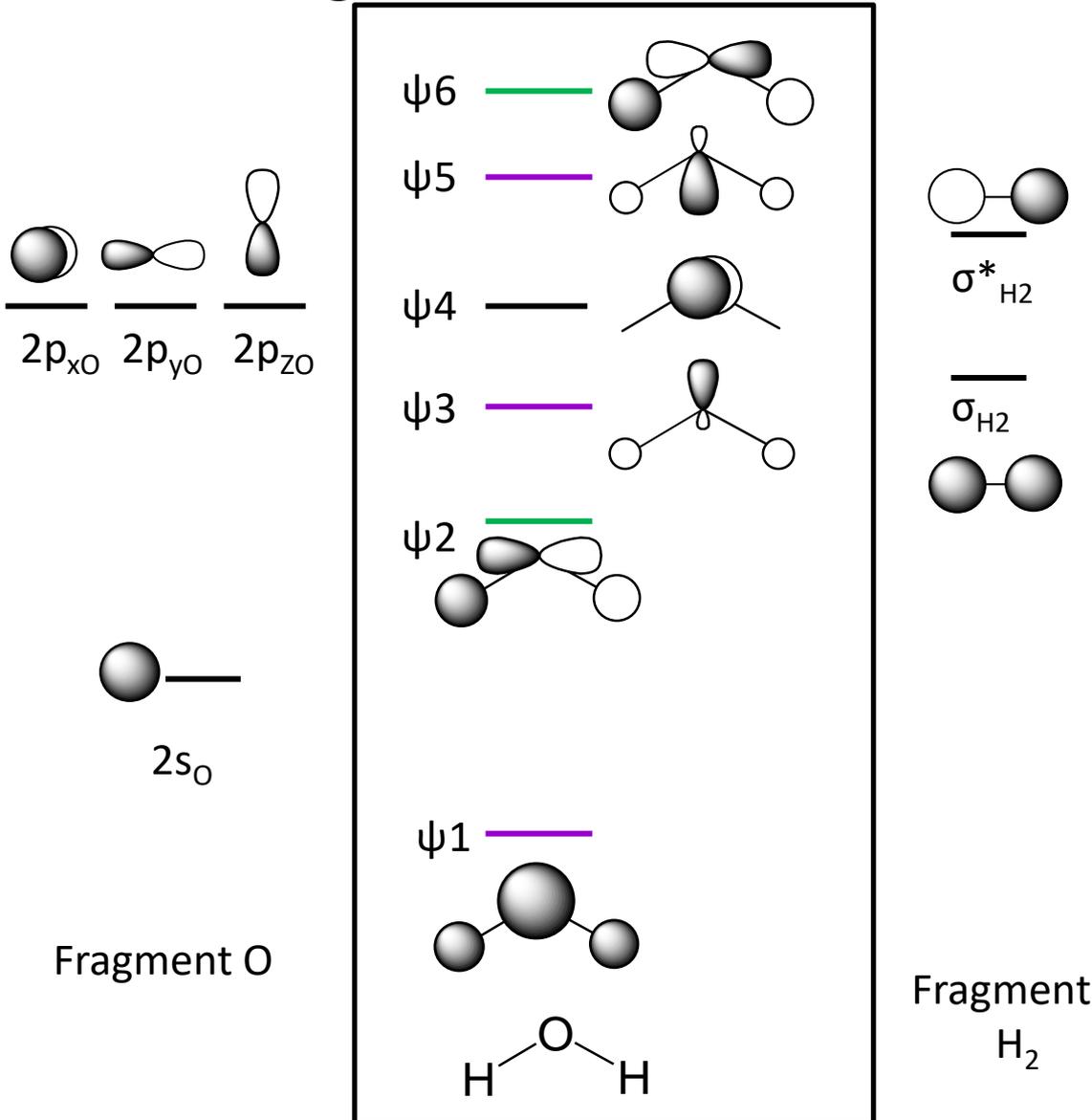
- Fragments : H₂ + O
- OM (OA) à considérer :
 - Pour H₂ :
 - Pour O :
- Combien d'OM obtiendra-t-on pour H₂O ?
- Quelles OM de H₂ et OA de O ont un recouvrement NON nul ?
 -  la géométrie a une importance

	2s	2px	2py	2pz
– σ				
σ*				

– OM en interaction :

-
-

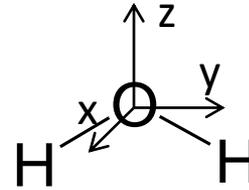
2- Diagramme orbitalaire :



3- interprétation:

- Configuration e-nique :
- Comparaison avec le modèle de Lewis
- On observe expérimentalement que les 2 doublets non liants ne sont pas équivalents énergétiquement.

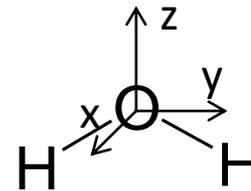
4- Autre dem : Symétries du problème



	2s	2px	2py	2pz	σ	σ^*
OA OM						
Plan						
Plan						

- Plans de symétrie de la molécule :
 -
 -
- Orbitales fragments en interaction :
 - $2s + 2pz + \sigma \Rightarrow \Psi, \Psi, \Psi$
 - $2py + \sigma^* \Rightarrow \Psi, \Psi$
 - $2px \Rightarrow \Psi$

5- Autre représentation

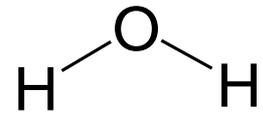
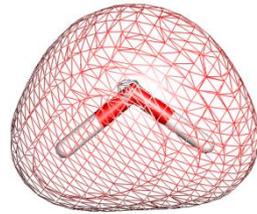
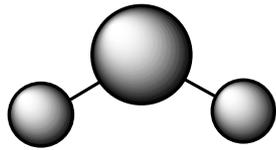
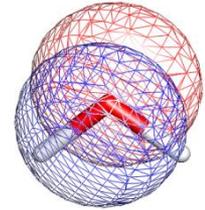
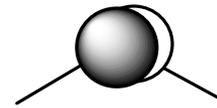
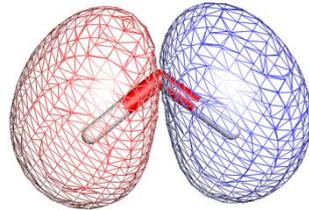
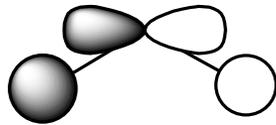
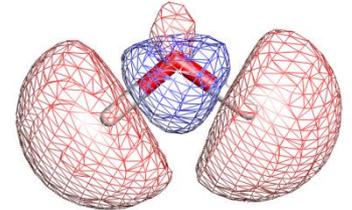
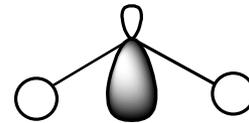
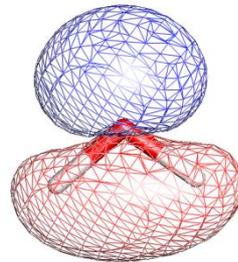
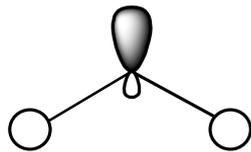
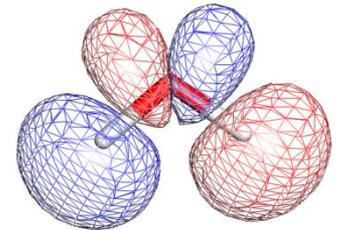
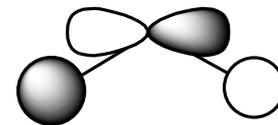


- Fichier de sortie de calcul quantique (jimp2)

EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

		1-()	2-()	3-()	4-()	5-()	6-()
ENERGY =		-37.9255	-23.5893	-17.2364	-14.3195	36.8548	44.7570
1 O	2 s	0.74728	0.00000	0.36516	0.00000	-0.99714	0.00000
1 O	2 px	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
1 O	2 py	0.00000	-0.64096	0.00000	0.00000	0.00000	1.04756
1 O	2 pz	-0.03537	0.00000	0.86791	0.00000	0.68880	0.00000
2 H	1 s	0.21854	-0.39672	-0.16655	0.00000	0.82543	-0.93211
3 H	1 s	0.21854	0.39672	-0.16655	0.00000	0.82543	0.93211

- Dessiner Ψ_2 , Ψ_3 et Ψ_4

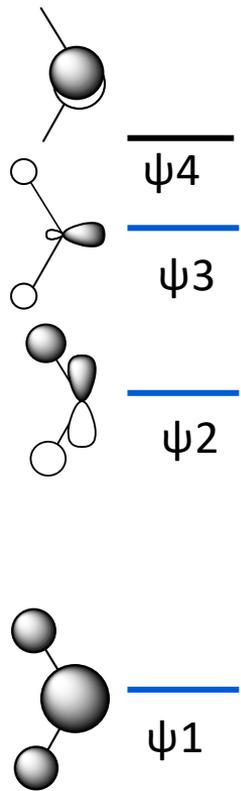
 ψ_1  ψ_4  ψ_2  ψ_5  ψ_3  ψ_6 

C- cas de l'éthène

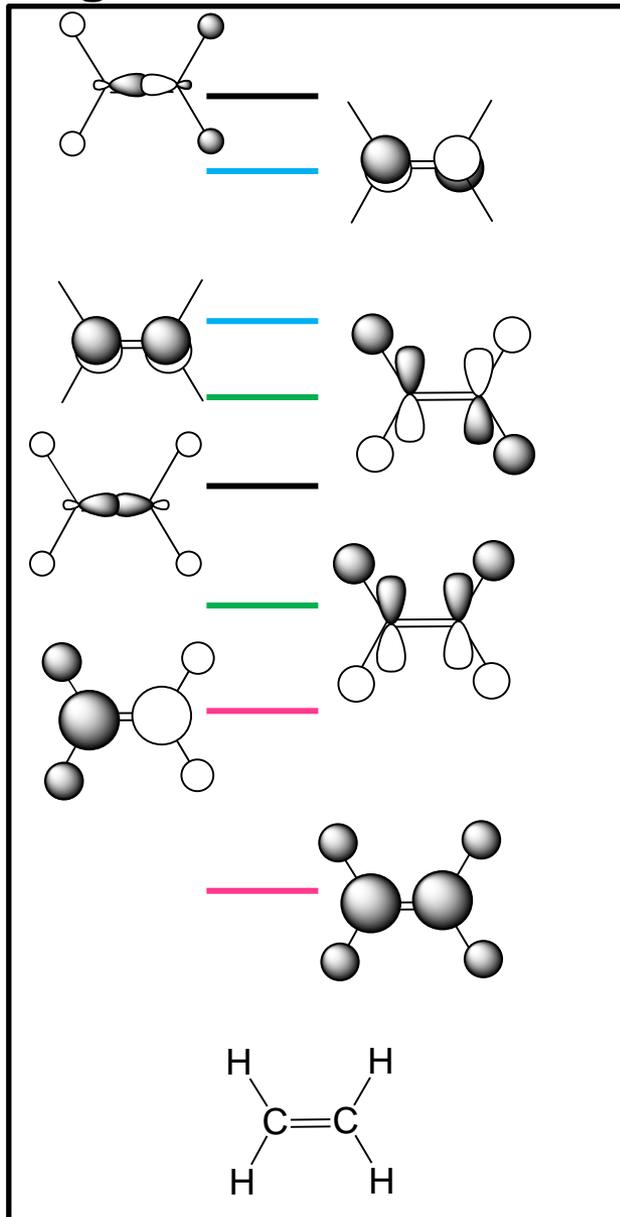
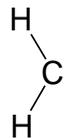
1- OM et interactions :

- Fragments : $\text{CH}_2 + \text{CH}_2$
- OM à considérer : le système est équivalent à OH_2 , les OM ont même allure que dans le diagramme précédent.
 - ψ_1 à ψ_6
 - Cependant ψ_5 et ψ_6 sont très hautes en énergie. Leurs combinaisons linéaires produisent des OM très hautes en énergie et NON peuplées. On négligera donc leurs contributions.
 - \Rightarrow On ne considère que ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 et ψ_4 pour chaque fragment.
- Combien d'OM obtiendra-t-on pour l'éthène ?
- Les diagrammes pour les molécules plus grosses sont fournis, vous devez savoir :
 - Trouver les OM des fragments A et B qui ont permis d'obtenir l'OM de C
 - Reconnaître les OM liantes, anti-liantes et NON liantes
 - Classer les OM par ordre d'énergie
 - Remplir les OM : déterminer la configuration électronique
 - Faire le lien éventuel avec la structure de Lewis.

2- Diagramme orbitalaire :

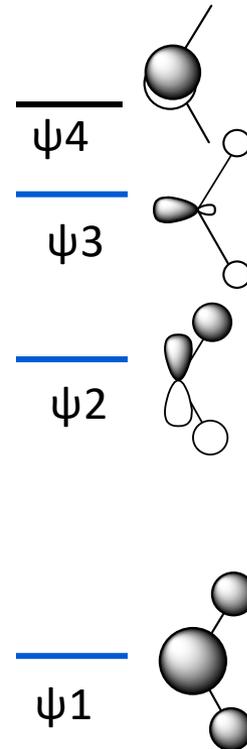


Fragment

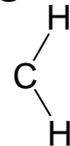


3- interprétation:

- Configuration e-nique :
- Comparaison avec le modèle de Lewis



Fragment



Ce que vous devez savoir faire

- Dessiner une OM à partir de la CLOA (des $C_{i,j}$)
- Différencier les OM liante, antiliante et non-liante
- Différencier les OM σ et π
- Classer les OM selon leur énergie (+ elle est liante, + elle est stable et réciproquement + elle est anti-liante –elle est stable)
- Construire le diagramme d'OM d'une molécule diatomique par CLOA
- Trouver les plans de symétrie qui doivent être communs aux fragments et à la molécule
- Décompter les e- et les placer dans les OM
- Calculer l'indice de liaison (pour les diatomiques)
- Interpréter le diagramme d'OM d'une plus grosse molécule à l'aide de la méthode des fragments