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

I**V- 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 H_2O

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

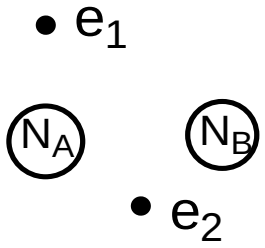
- La molécule de O_2 est paramagnétique, or la structure de Lewis ne reflète pas cette propriété.

- $\Rightarrow$ 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 et e_2 + 2N : N_A et N_B

$\Rightarrow$ 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).

$\Rightarrow$ 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 $d^3\tau = dxdydz$, 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,

cad $\iiint_{tt\ espace} \varphi\varphi * d^3\tau = 1$

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 **φ(x, y, z).**

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

- Ĥ est l'opérateur de Hamilton ou **Hamiltonien éléctronique**, 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

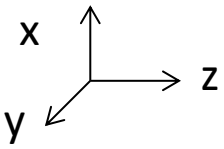
$$\varphi_i = \sum_j c_{ij} \chi_j$$

- 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}
- <u>Symétrie du Pb :</u> H_A—H_B 3 plans de sym
- <u>Mise en équation :</u>
- 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 :*

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

- Or les OM et les OA sont normées : $\iiint_{ttespace} \chi_A^2 d^3\tau = 1$

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

- **Définition :**
  - $\iiint_{ttespace} \chi_A\chi_B d^3\tau = S_{AB}$ **: 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 χ_A=χ_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 : $1 = c_{iA}^2 + c_{iB}^2 + 2c_{iA}c_{iB}S_{AB}$

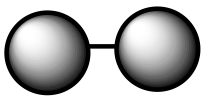
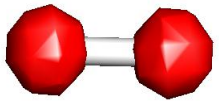
- **On peut montrer qu'il existe 2 solutions au pb qui utilise la symétrie du système :**
- **1ière solution : $c_{iA}=+c_{iB}=k$**
  - On a alors $\varphi_+ = k(\chi_A + \chi_B)$
- **2ième solution : $c_{iA}=-c_{iB}=k'$**
  - alors on a $\varphi_- = k'(\chi_A - \chi_B)$
- **Conclusion :** à Partir de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

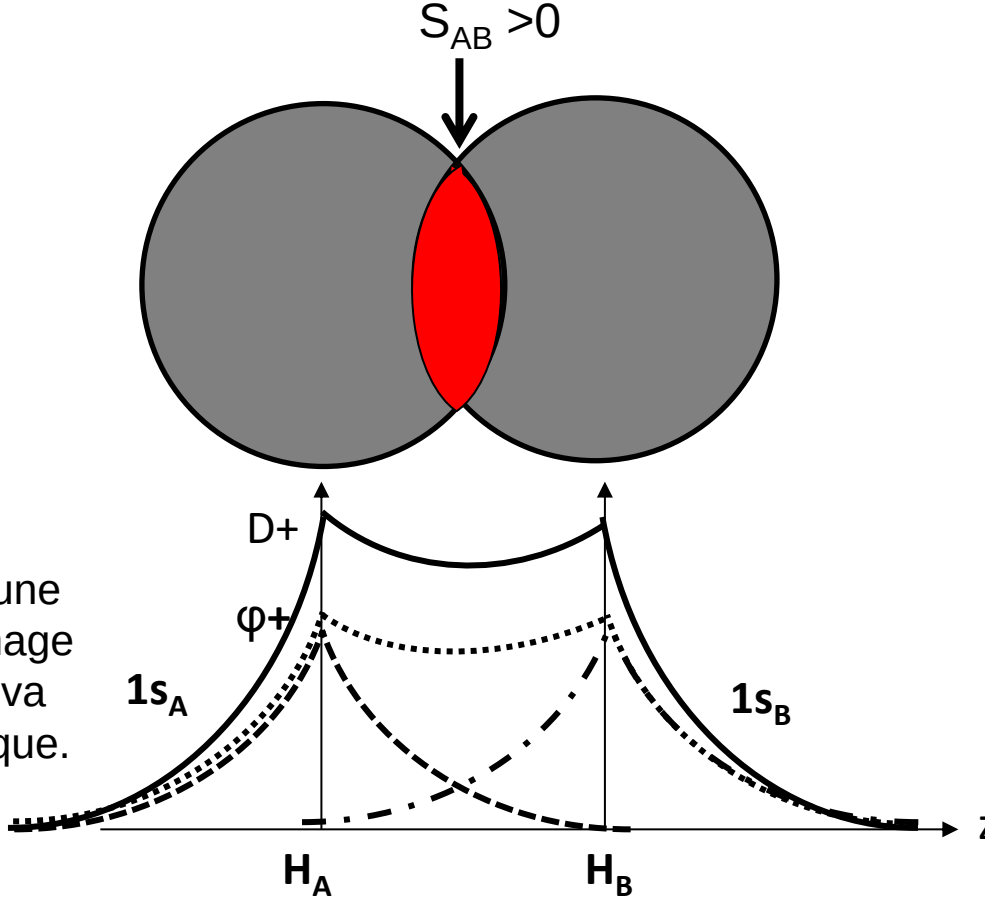
- **Généralisation :** à Partir de **n** OA, on construit **n** OM.

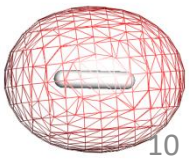
- Rmq : on peut montrer que k= $\frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}$ et k'= $\frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}$

B- Représentation des OM

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

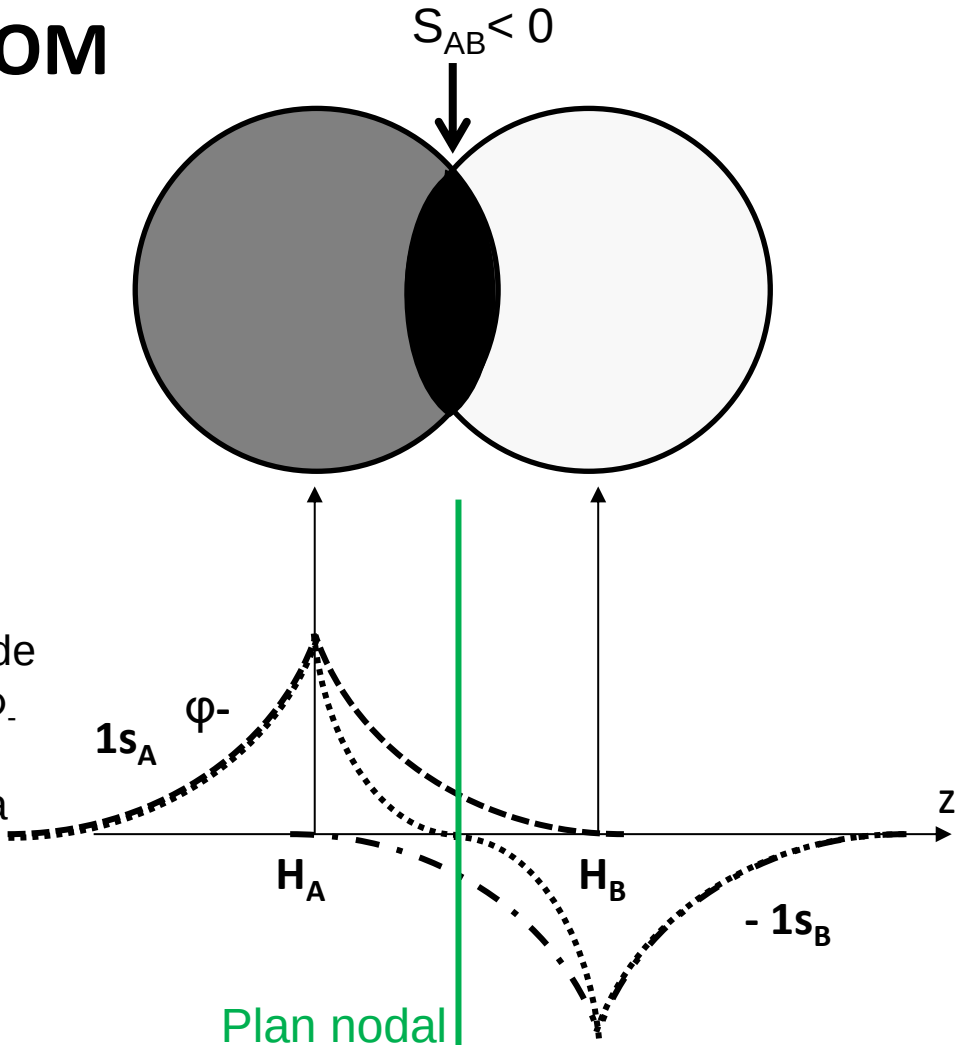
- **Etude de φ_+**
  - φ_+ est symétrique par rapport à la permutation de χ_A et χ_B.
  - φ_+ est très importante entre H_A et H_B. L'électron qui occupera φ_+ aura donc une forte probabilité de présence au voisinage des 2 noyaux et entre les 2 noyaux. Il va donc contribuer à la liaison interatomique.
  - $S_{AB} > 0$
  - **φ_+ est dite OM liante.**
  - **représentation :**  ou 

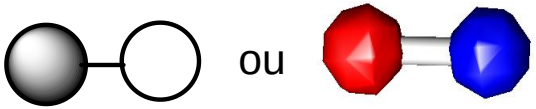


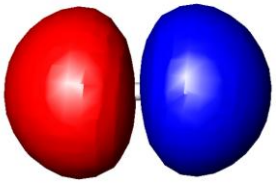
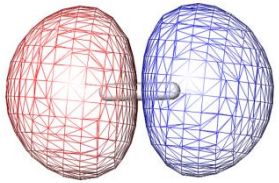
en réalité  ou 

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 du 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 :**



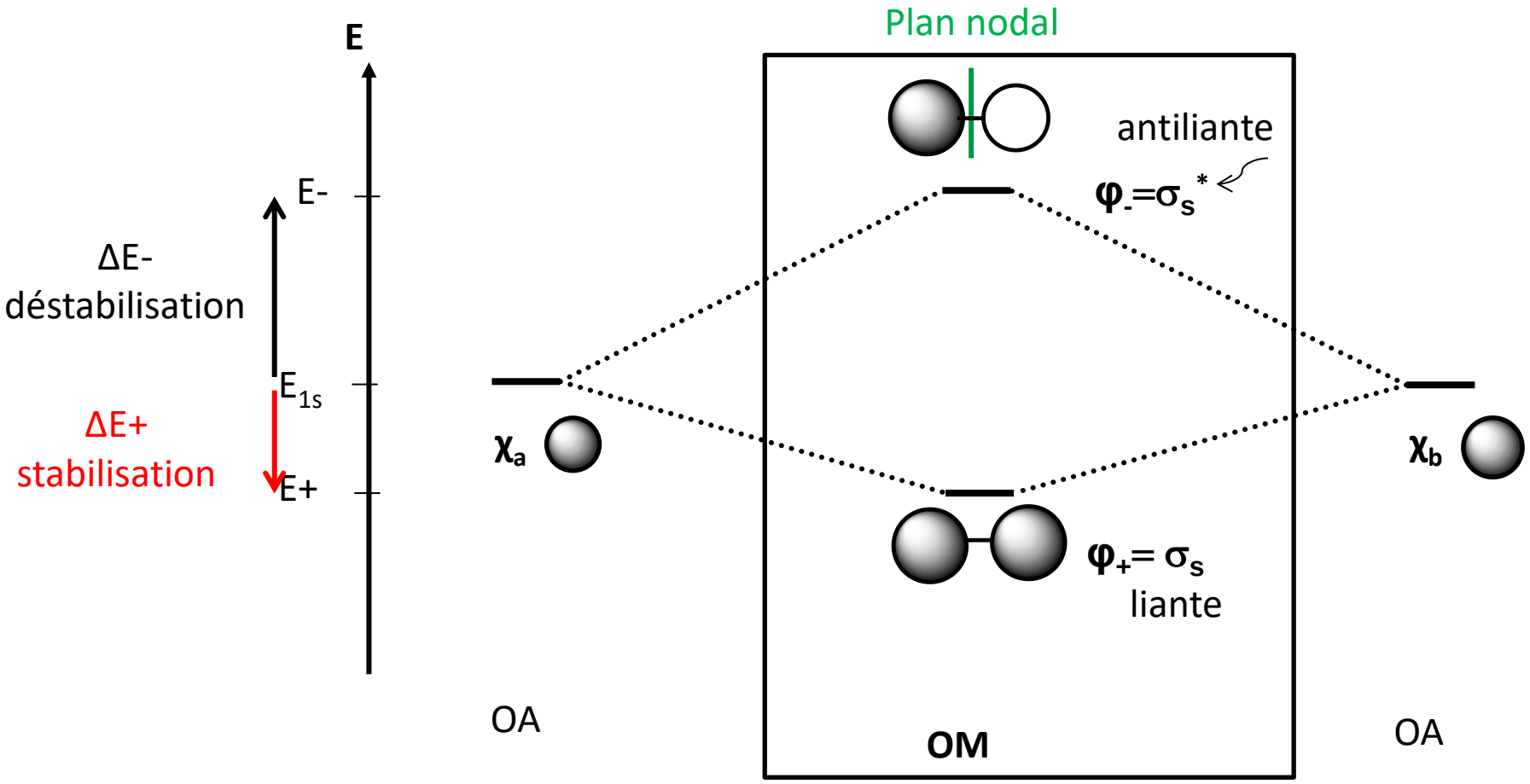

ou

en réalité

ou


C- Energie des OM φ_+ et φ_-

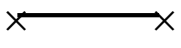
- On peut montrer que :
  - $E_+ < E_{1s}$
  - $E_- > E_{1s}$
- Et que :
  - $|\Delta E_+| = |E_{1s} - E_+| < \Delta E_- = E_- - E_{1s}$
  - la déstabilisation est plus forte que la stabilisation

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**

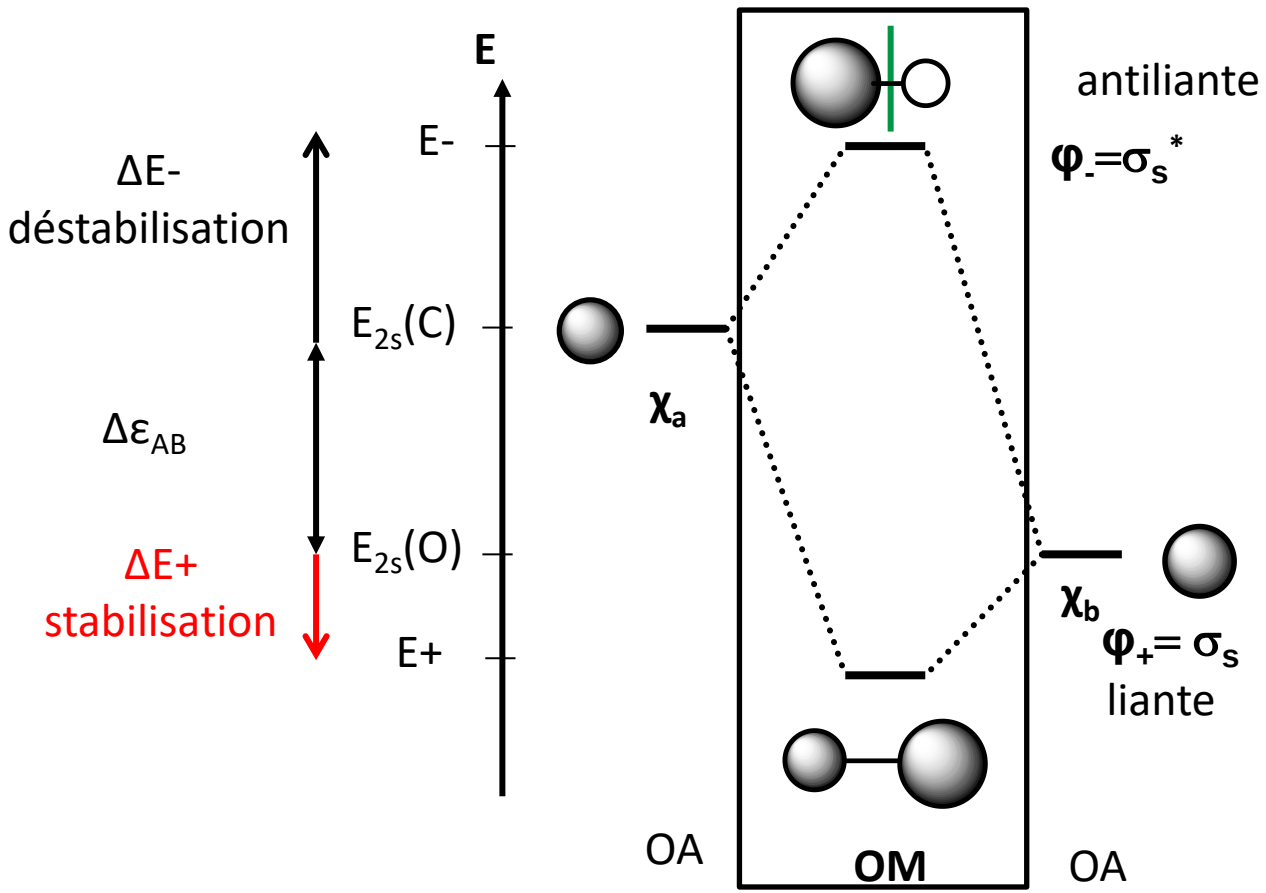
III- Interaction entre 2 OA différentes :
A- Obtention des OM



$\chi_A \neq \chi_B$ 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⇨ $|c_{iA}| \neq |c_{iB}|$.
- 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



- **Point de vue énergétique**
  - $|\Delta E_+|<\Delta E_-$
  - ΔE_+ et ΔE_- sont proportionnelles à $S^2/\Delta\varepsilon_{AB}$

l'atome B est plus électronégatif 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 (cad si $\Delta\varepsilon_{AB} < 10\text{-}15$ eV)

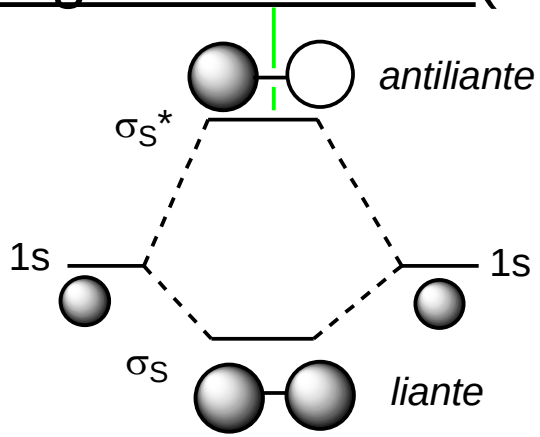
- Pas d'interaction entre OA si :
  - S=0
  - $\Delta\varepsilon_{AB}$ est grand (cad si $\Delta\varepsilon_{AB} > 10\text{-}15$ eV)

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 1ière période : H_2, H_2^+, He_2, He_2^+ …

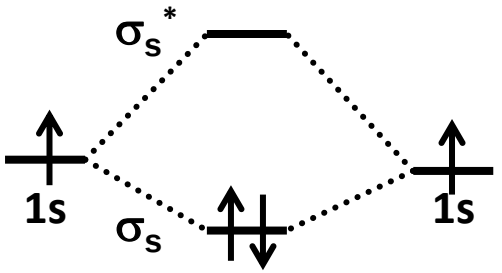
- <u>Diagramme d'OM</u> (OA utilisées : $1s_A$ et $1s_B$: cas du II-) :



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

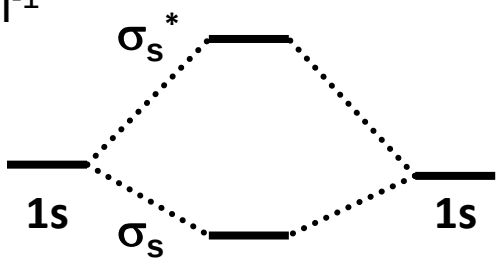
- <u>Règles de remplissage :</u> On utilise les mêmes règles de remplissage que pour les atomes :
  - exclusion de Pauli : au maximum 2 e- par OM
  - règle de Hund : appariement minimal des spins dans le cas d'OM dégénérées
  - On remplie les OM par ordre d'énergie croissante.

- **Cas de H_2**
  - Dans le cas de H_2, 2 e- à placer
  - $\Rightarrow$ configuration électronique : σ_s^2
  - Energie de liaison : $H_2(g) \rightarrow 2H\bullet(g)$
  - $E\ell = 2\times E(H) - E(H_2) = 2\times E(1s) - 2\times E(\sigma_S)$
  - $= -2\times\Delta E_+ = 432$ kJ.mol^{-1}
  - Indice de liaison : $i = \frac{(n_{e-liant} - n_{e-antiliant})}{2}$

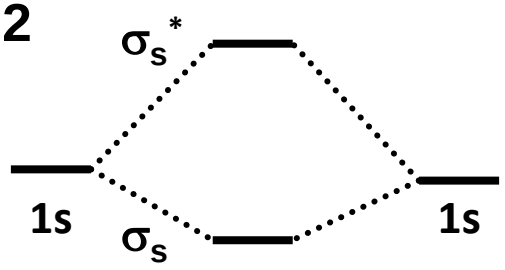


  - ici i=(2-0)/2=1 $\Rightarrow$ 1 liaison simple de type σ.
  - La théorie de Lewis est donc correct : H•-•H (ce sont les 2 e- σ)

- **Cas de H_2^+**
  - Nbre d'e- à placer : ……..
  - $\Rightarrow$ configuration électronique : …….
  - $E\ell = 1\times E(H) - E(H_2^+) = E(1s) - 1\times E(\sigma_S) = -\Delta E_+ = 256$ kJ.mol^{-1}
  - i=……
  - Pas de représentation de Lewis possible



- **Cas de He_2**



  - 4 e- à placer
  - $\Rightarrow$ Configuration électronique :…….
  - $E\ell$ =
    =
    =
    < 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=…….
    $\Rightarrow$ pas de liaison entre les atomes !!!

- **Comparaisons :**

	H_2	H_2^+	He_2	He_2^+
Configuration électronique				
i				
El(kJ.mol^{-1})	432	256		251
L (pm)	74	106		108

- Plus i est grand
  - ⇨ plus la liaison est forte
  - ⇨ plus Eℓ est grand
  - ⇨plus la liaison est plus courte.

B- Espèce de la 2nde période

Li Be B C N O F Ne

1- position du Pb

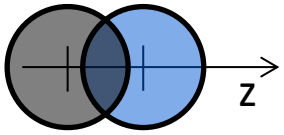
- On doit considérer en théorie pour chaque atome les OA 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz. Cependant les OA 1s sont très contractées et très basse en énergie. Donc $\Delta\varepsilon_{AB}$ est important. Il n'y aura pas d'interaction entre les OA 1s et les OA de valence.
- Rmq : Les OA de cœur restent caractéristiques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

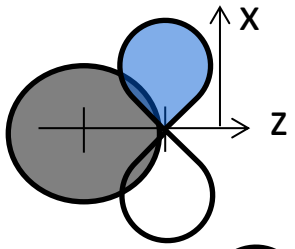
- Interaction de $2s_A$ avec toutes les OA de valence de B
  - $2s_A$-$2s_B$



S≠0 ⇨ interaction
∃ une symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire: on parle de **recouvrement axial ⇨OM σ**

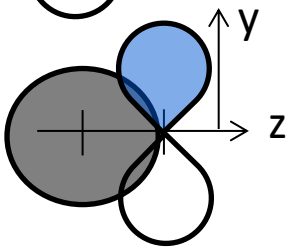
  - $2s_A$-$2p_{x_B}$

$S_{tot}= S_+ + S_- = 0$
⇨ pas d'interaction

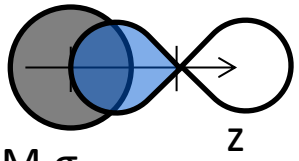


  - $2s_A$-$2p_{y_B}$

Idem à $2s_A$-$2p_{x_B}$
⇨ pas d'interaction

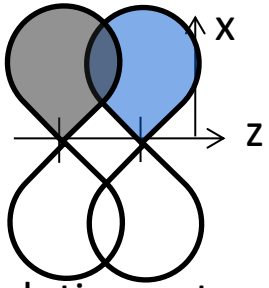


  - $2s_A$-$2p_{z_B}$



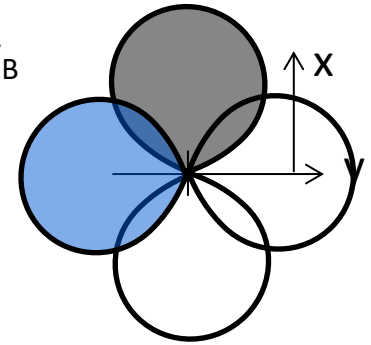
S≠0 ⇨ interaction
recouvrement axial ⇨OM σ

- Interaction de $2p_{x_A}$ avec toutes les OA de valence de B
  - $2p_{x_A}$-$2s_B$ ⇔ $2s_A$-$2p_{x_B}$
  ⇨ pas d'interaction
  - $2p_{x_A}$-$2p_{x_B}$



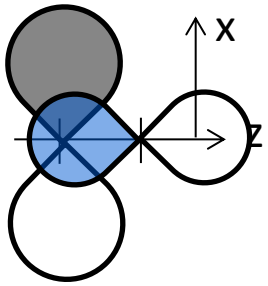
S ≠0 ⇨ interaction
pas de symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire: on parle de **recouvrement latéral ⇨ OM π**

  - $2p_{x_A}$-$2p_{y_B}$



$S_{tot}=0$
⇨ pas d'interaction

- $2px_A$-$2pz_B$



$S_{tot}=0$
⇨ pas d'interaction

- Interaction de $2py_A$ avec toutes les OA de valence de B ⇔ $2px_A$ avec OA de B
  - $2py_A$-$2s_B$ ⇔ $2s_A$-$2py_B$

  ⇨ pas d'interaction
  - $2py_A$-$2px_B$ ⇔ $2px_A$-$2py_B$

  ⇨ pas d'interaction
  - $2py_A$-$2py_B$ ⇔ $2px_A$-$2px_B$

  S ≠0 ⇨ interaction

  recouvrement latéral ⇨ OM π
  - $2py_A$-$2pz_B$ ⇔ $2px_A$-$2pz_B$

  ⇨ pas d'interaction

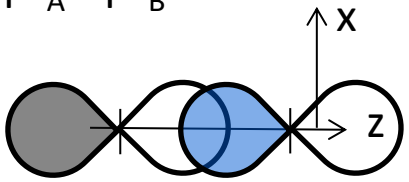
- Interaction de $2pz_A$ avec toutes les OA de valence de B
  - $2pz_A$-$2s_B$ ⇔ $2s_A$-$2pz_B$

    S≠0 ⇨ interaction

    recouvrement axial ⇨OM σ
  - $2pz_A$-$2px_B$ ⇔ $2px_A$-$2pz_B$

  ⇨ pas d'interaction
  - $2pz_A$-$2py_B$ ⇔ $2py_A$-$2pz_B$

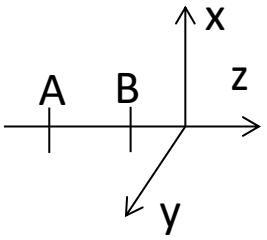
  ⇨ pas interaction
  - $2pz_A$-$2pz_B$



S≠0 ⇨ interaction
recouvrement axial ⇨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				

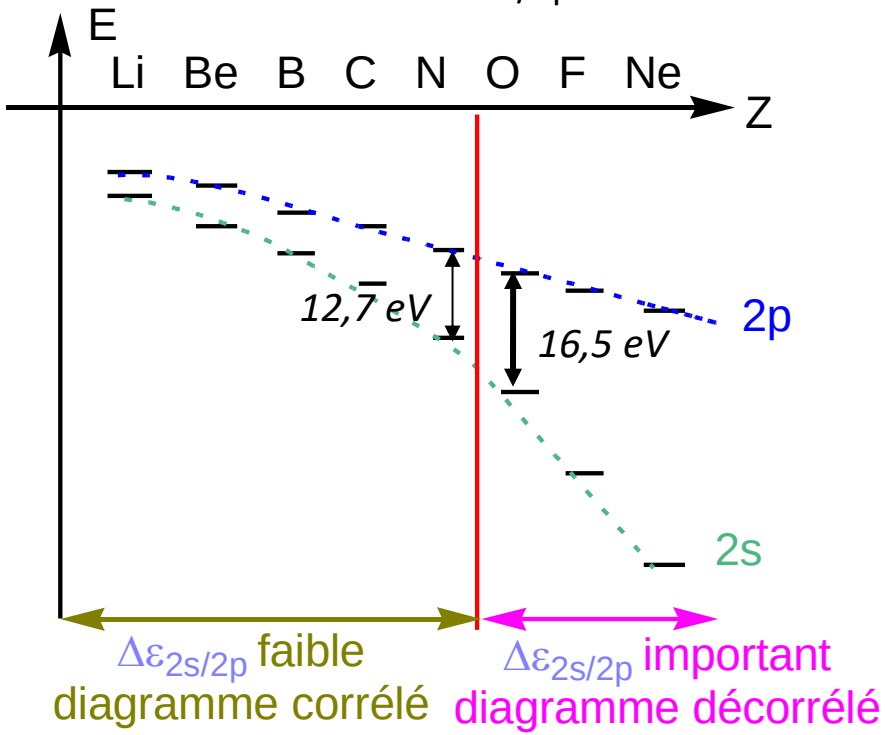


Une OA est dite symétrique ou antisymétrique par rapport à un plan si son image dans un miroir, représenté par ce plan, est identique à l'OA de départ. Elle est symétrique si les signes sont identiques, antisymétrique si les signes sont inversés (rappel : la partie coloriée est positive, partie blanche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

- **Résumé :**
- Du point de du recouvrement, on considère les interactions :
  - $2s_A$, $2s_B$, $2pz_A$, $2pz_B$ soient 4 OA $\Rightarrow$ **4 OM σ : 2 σ + 2 σ***
  - $2px_A$ et $2px_B$ soient 2 OA $\Rightarrow$ **2 OM : 1π_x + 1 π_x***
  - $2py_A$ et $2py_B$ soient 2 OA $\Rightarrow$ **2 OM : 1π_y + 1 π_y***
  - Globalement 8 OA qui vont former 8 OM : 4 liantes + 4 antiliantes

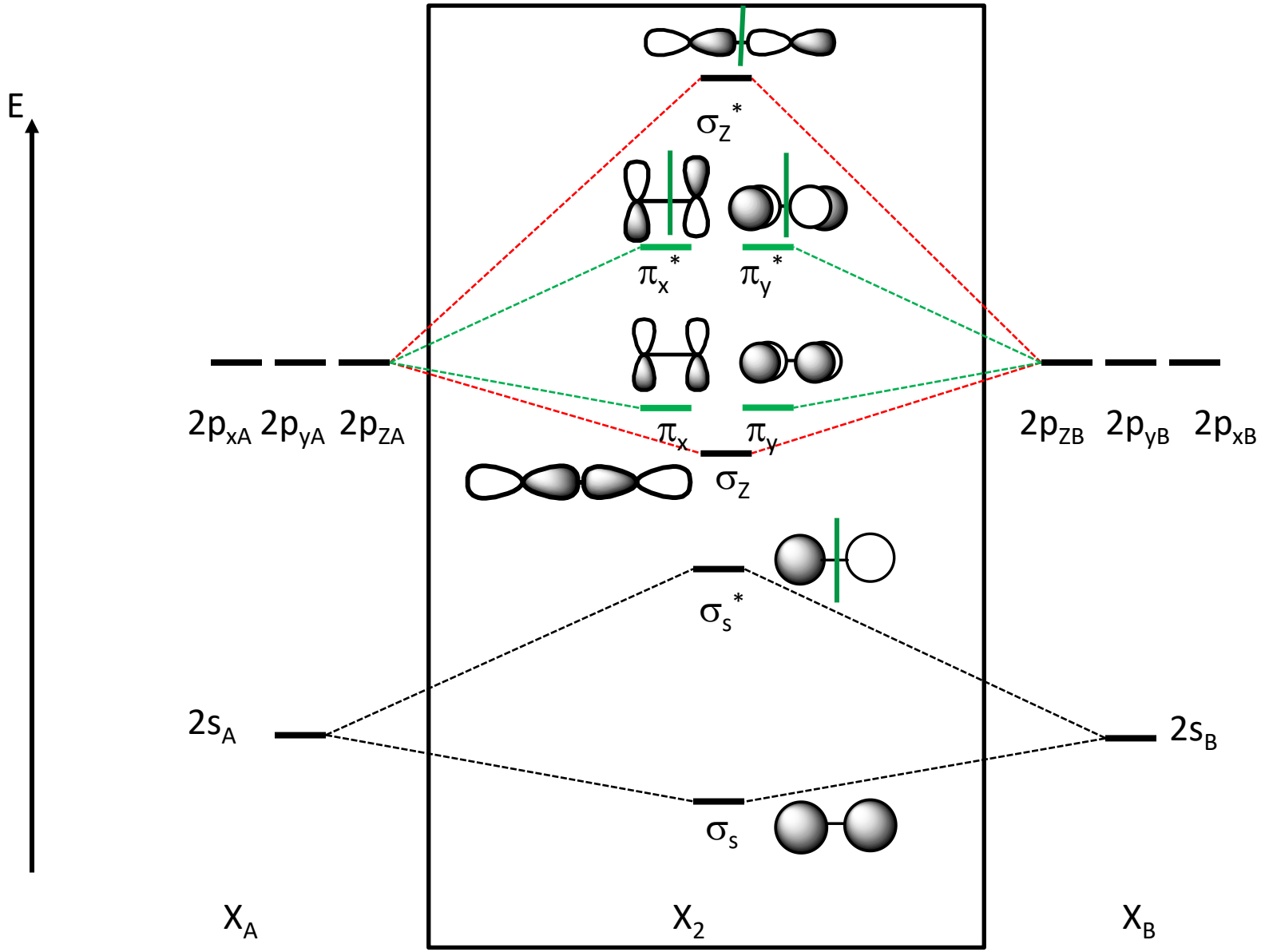
- Par ailleurs il existe 2 types de recouvrement : axial S_σ et latéral S_π. Et on a toujours $|S_\sigma|>|S_\pi|$. **Les interactions σ sont beaucoup plus fortes que les interactions π**, ce qui explique que les liaisons σ soient plus fortes que les liaisons π.

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

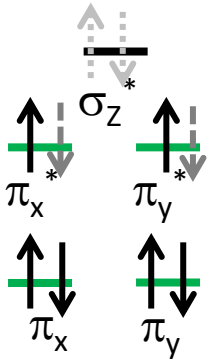


- **De Li à N**, $\Delta\varepsilon_{2s/2p}$ est faible, il faut donc considérer l'interaction entre les 4 OA $2s_A$, $2s_B$, $2pz_A$ et $2pz_B$: on parle de **diagramme corrélé**
- **Pour O, F et Ne,** $\Delta\varepsilon_{2s/2p}$ est importante, on peut donc négliger l'interaction entre les OA de type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

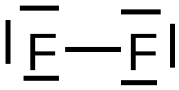
3- Diagramme décorrélé : O_2, F_2, Ne_2



- **Cas de O_2 :** 12 e- à placer
  - Configuration électronique : $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*1}\pi_y^{*1}$
  - $\Rightarrow$ O_2 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=(….- ….)/2= …. i_π= (4-2)/2=1 i_σ=(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 F_2 :** 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_π= (….-….)/2=…. i_σ=(….-….)/2=….
  - C'est donc bien une liaison simple de type σ qui lie les 2 atomes de fluor : la structure de Lewis est donc correcte.



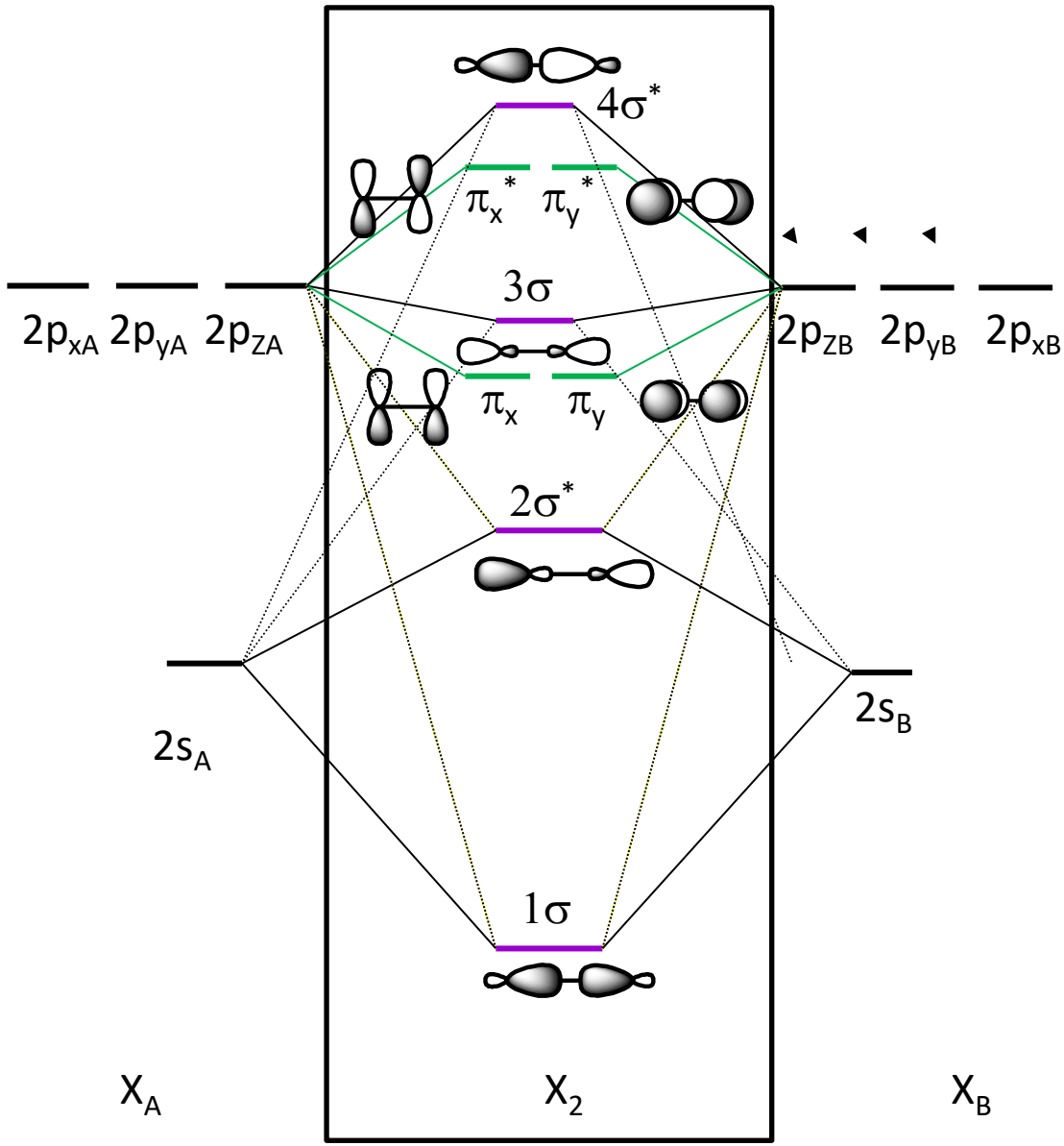




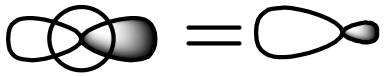
- **Cas de Ne_2 :** 16 e- à placer
  - Configuration électronique : $\sigma_s^2\sigma_s^{*2}\sigma_z^2\pi_x^2\pi_y^2\pi_x^{*2}\pi_y^{*2}\sigma_z^{*2}$
  - Indice de liaison : i=(8-8)/2= 0 $\Rightarrow$ la molécule n'existe pas.



4- Diagramme corrélé : Li_2, Be_2… N_2

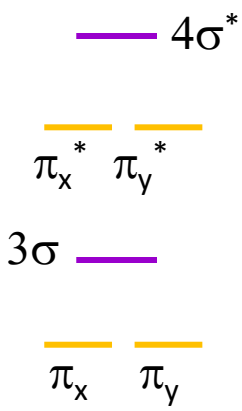


- Les calculs montrent que dans le cas de l'interaction des 4 OA, les OA σ_S et σ_S* sont stabilisées alors que les OA σ_Z et σ_Z* sont déstabilisées p/r au système non corrélé. On observe alors une **inversion entre les niveaux $\pi_{x,y}$ et σ_z.**

- Rmq : on doit mélanger $2s_A$ avec $2pz_A$: allure des nouvelles OA de base : 

- Rmq2 : L'allure des OM n'est pas à connaitre, elle vous sera donnée mais elle est à comprendre.

- **Cas de B_2 :** 6 e- à placer
  - Configuration électronique : ……
  - B_2 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= …… i_π= …… i_σ=……..
  - Il n'existe pas de structure de Lewis convenable, car les 2 B sont liés par 2 e- π célibataires !!!



- **Cas de N_2 :** 10 e- à placer
  - Configuration électronique : ……
  - N_2 est une molécule diamagnétique
  - Indice de liaison : i= …… i_π= …… i_σ=……..
  - 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 :

$$|N \equiv N|$$

- Rmq : pour les éléments de la troisième période $\Delta\varepsilon_{3s/3p}$ est toujours faible. On a donc un diagramme corrélé pour toutes ces molécules diatomiques (le diagramme de F_2 est différent de celui de Cl_2)

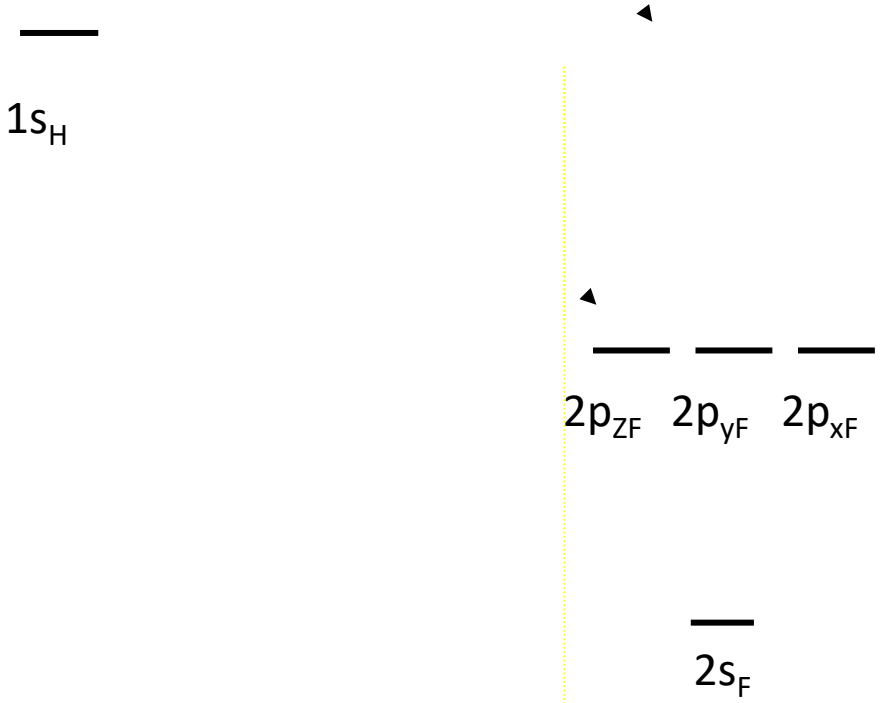
V- Diagramme d'OM de molécules diatomiques hétéronucléaires:

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:

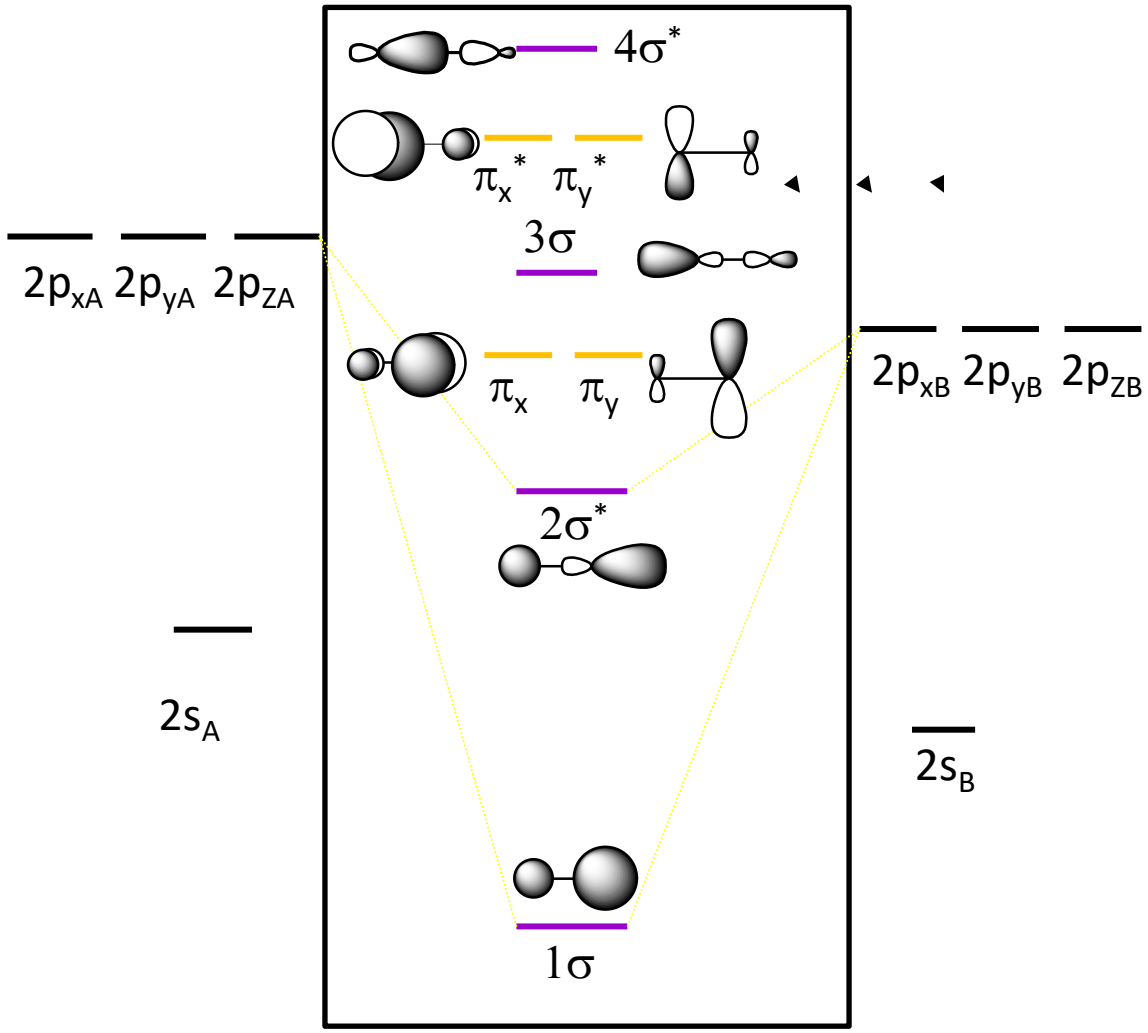
- Configuration e-nique :
- Indice de liaison
- Comparaison avec le modèle de Lewis
- Polarité de la liaison

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 :

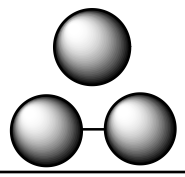
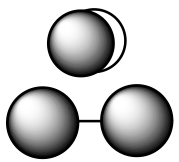
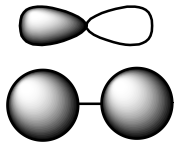
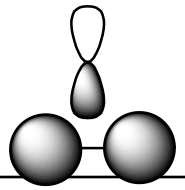
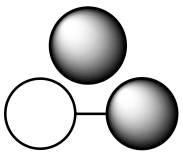
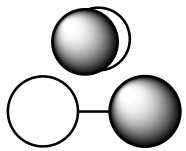
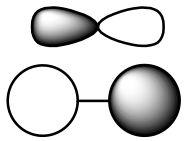
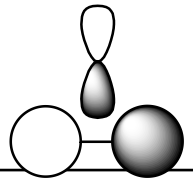
A- La méthode des fragments

- L'idée : décomposer le « gros » système C en 2 sous-systèmes A et B appelés **fragments** dont on connait 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 H_2O

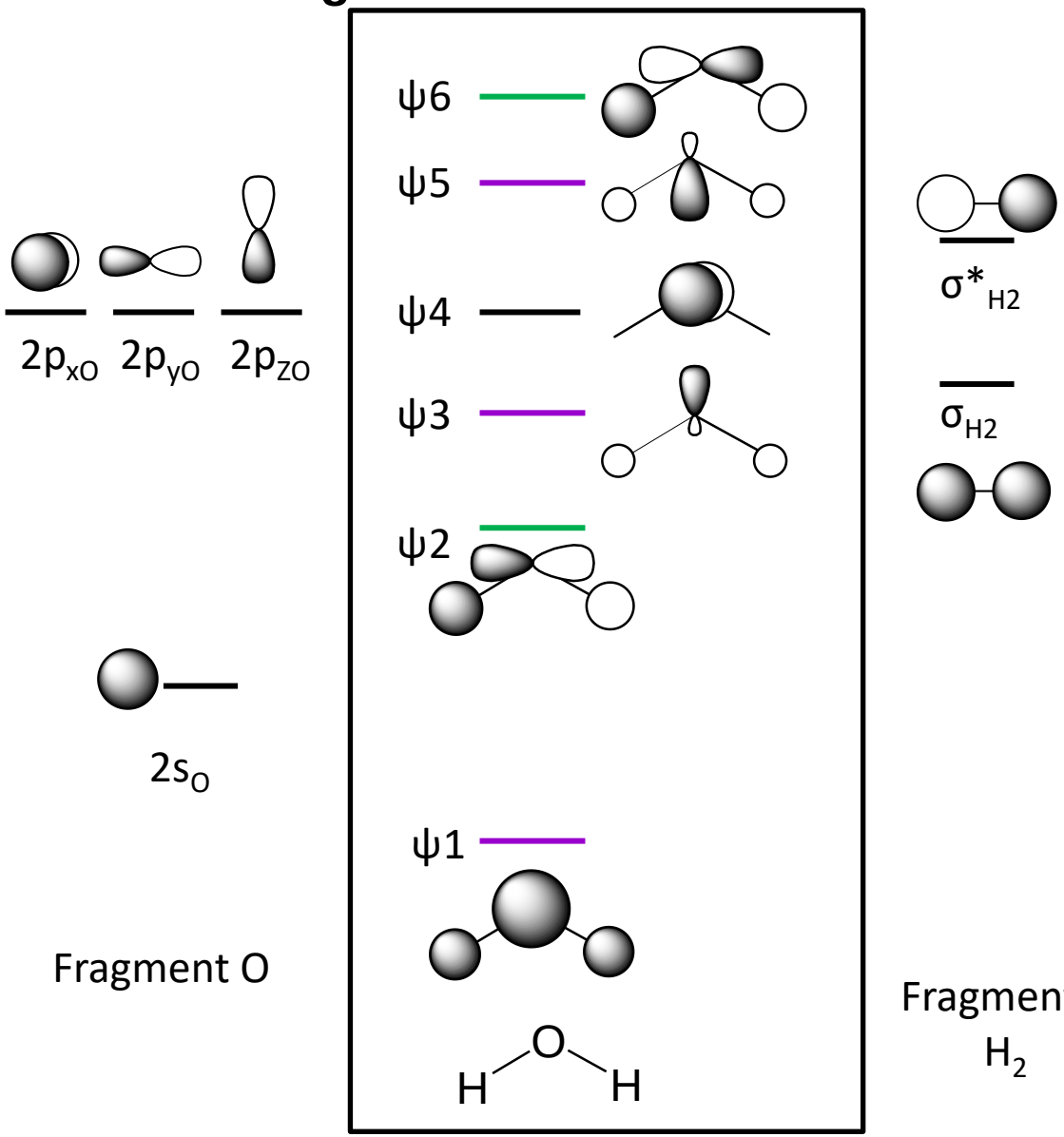
1- OM et interactions :

- Fragments : H_2 + O
- OM (OA) à considérer :
  - Pour H_2 :
  - Pour O :
- Combien d'OM obtiendra-t-on pour H_2O ?
- Quelles OM de H_2 et OA de O ont un recouvrement NON nul ?
  - 💣💣💣 la géométrie a une importance
  -

	2s	2px	2py	2pz
σ				
σ*				

  - OM en interaction :
    -
    -

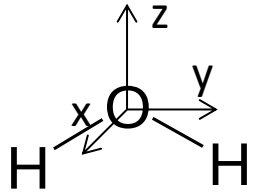
2- Diagramme orbitalaire :



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.

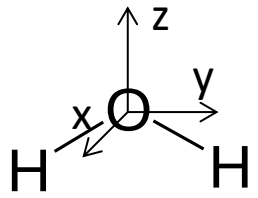
4- Autre dem : Symétries du problème



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

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

5- Autre représentation

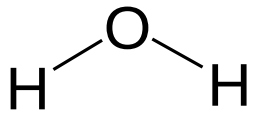


- Fichier de sortie de calcul quantique (jimp2)

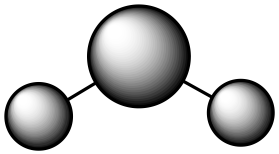
EIGENVALUES AND EIGENVECTORS

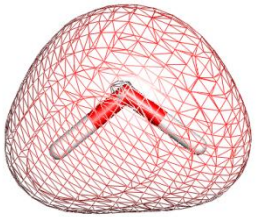
		1-( )	2-( )	3-( )	4-( )	5-( )	6-( )
ENERGY =		-37.9255	-23.5893	-17.2364	-14.3195	36.8548	44.7570
1 O	2 s	0.74728	0.00000	0.36516	0.00000	-0.99714	0.00000
1 O	2 px	0.00000	0.00000	0.00000	1.00000	0.00000	0.00000
1 O	2 py	0.00000	-0.64096	0.00000	0.00000	0.00000	1.04756
1 O	2 pz	-0.03537	0.00000	0.86791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

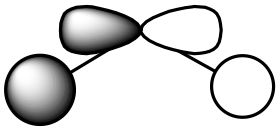


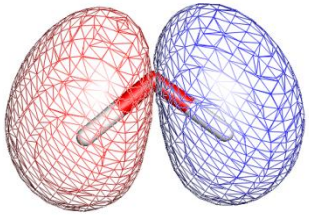
ψ1



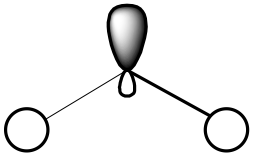


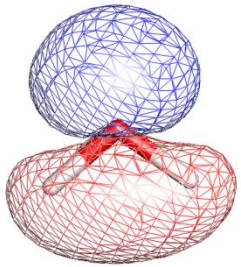
ψ2



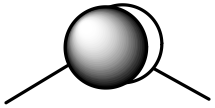


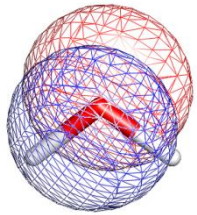
ψ3



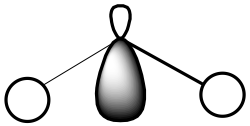


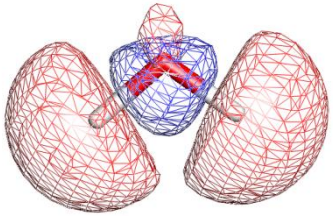
ψ4



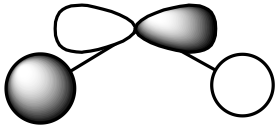


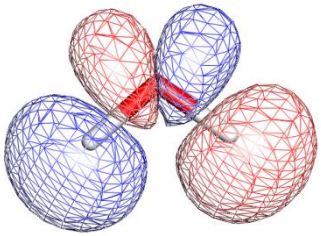
ψ5





ψ6





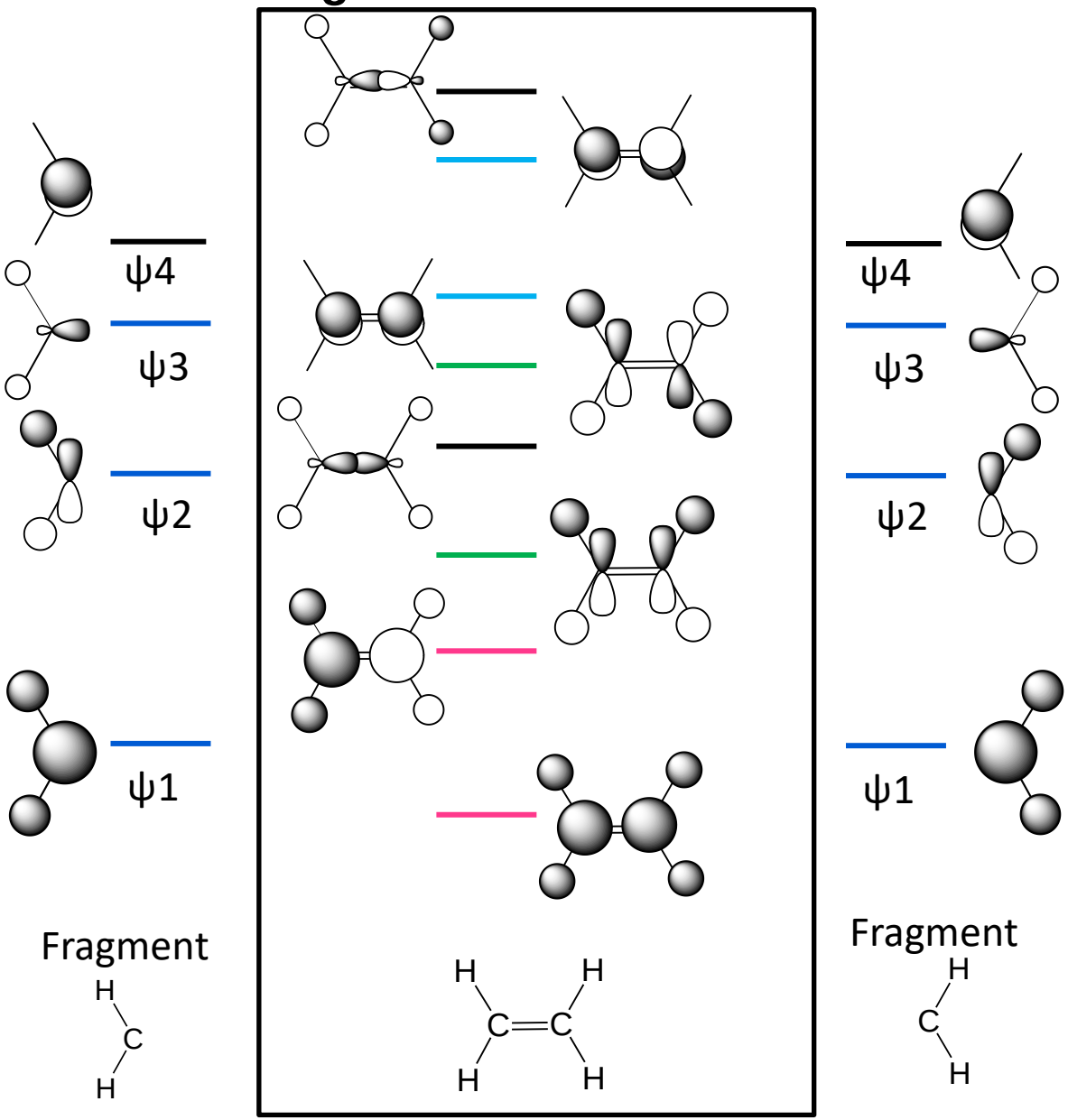
C- cas de l'éthène

1- OM et interactions :

- Fragments : $CH_2 + CH_2$
- OM à considérer : le système est équivalent à OH_2, les OM ont même allure que dans le diagramme précédent.
  - ψ1 à ψ6
  - Cependant ψ5 et ψ6 sont très hautes en énergie. Leurs combinaisons linéaires produisent des OM très hautes en énergie et NON peuplées. On négligera donc leurs contributions.
  - ⇨ On ne considère que ψ1, ψ2, ψ3 et ψ4 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
  - Reconnaitre 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 :



3- interprétation:

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

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