

## Ch. Q2

# Description quantique des molécules : Orbitales Moléculaires (OM)

### INTRODUCTION

#### I. THEORIE DES OM

- I.1. POSITION DU PROBLEME
- I.2. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES
- I.3. CONSTRUCTION DES OM : APPROXIMATION CLOA

#### II. OM DES MOLECULES DIATOMIQUES

- II.1. MOLECULES DIATOMIQUES DE LA PREMIERE PERIODE
  - a- DENSITE ELECTRONIQUE ET RECOUVREMENT
  - b- ETUDE DES OM
  - c- DIAGRAMME D'INTERACTION : ASPECT ENERGETIQUE
  - d- LA LIAISON COVALENTE DANS LES MOLECULES HOMONUCLEAIRES
  - e- MOLECULES HETERONUCLEAIRES
- II.2. MOLECULES DIATOMIQUES HOMONUCLEAIRES A—A DE LA SECONDE PERIODE
  - a- REGLES D'OR POUR LA COMBINAISON DE DEUX OA
  - b- DIAGRAMMES D'INTERACTION NON CORRELES
  - c- EXAMEN D'UN DIAGRAMME D'INTERACTION CORRELE (AD)
  - d- LIEN AVEC LES PROPRIETES MOLECULAIRES
- II.3. APPLICATION : MOLECULES DIATOMIQUES HETERONUCLEAIRES

#### III. MOLECULES POLYATOMIQUES : METHODE DES FRAGMENTS

- III.1. PRESENTATION GENERALE
- III.2. UN PREMIER EXEMPLE ELEMENTAIRE : H<sub>3</sub>
  - a- H<sub>3</sub> LINEAIRE
  - b- H<sub>3</sub> TRIANGULAIRE (DIAGRAMME DE CORRELATION)
- III.3. EXEMPLE DE BEH<sub>2</sub>
- III.4. UN EXEMPLE COMPLEXE : L'ETHENE

### CONCEPTS-CLES

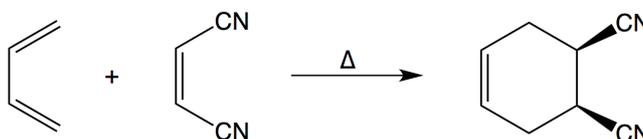
**Orbitale moléculaire, CLOA, recouvrement, OM liante/antiliante, OM de symétrie  $\sigma/\pi$ , diagramme d'interaction, indice de liaison, électronégativité, méthode des fragments**

### CAPACITES EXIGIBLES

- Q20 : Identifier les conditions d'interaction de deux OA : recouvrement, critères énergétiques [II]
- Q21 : Construire des OM de molécules diatomiques par interaction d'OA du même type (s-s, p-p) [II]
- Q22 : Reconnaître le caractère liant, non-liant ou antiliant d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité [II]
- Q23 : Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité [II]
- Q24 : Proposer une représentation conventionnelle d'une OM tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système [II]
- Q25 : Justifier la dissymétrie d'une OM obtenue par interaction d'OA centrées sur des atomes d'éléments différents [II]
- Q26 : Prévoir l'ordre énergétique des OM et établir qualitativement un diagramme énergétique d'OM d'une molécule diatomique [II]
- Q27 : Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en terme de recouvrement ou d'écart d'énergie [III]
- Q28 : Interpréter un diagramme d'OM obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies [III]
- Q29 : Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'OM [II-III]
- Q2α : Relier dans une molécule diatomique l'évolution de la longueur et de la constante de force de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison [II]

## INTRODUCTION

En PCSI, vous avez fait appel au seul modèle de Lewis pour décrire les propriétés des molécules, et raisonner sur les mécanismes et la réactivité en chimie organique. Ce modèle, malgré sa simplicité, fonctionne bien pour expliquer naïvement 90 % des cas d'étude, ce qui explique son succès. Cependant, comment expliquer que la molécule de dioxygène  $O_2$  soit paramagnétique, alors que sa représentation de Lewis ne fait apparaître que des doublets électroniques ? Mais encore, comment expliquer en terme d'interactions nucléophile/électrophile le déroulement mécanistique de la réaction suivante, appelée réaction de Diels-Alder ?



Une **théorie** plus évoluée, **basée sur la mécanique quantique**, est née pour rendre compte de la structure électronique des molécules. Il s'agit de la **théorie de Orbitales Moléculaires (OM)** développée par MULLIKEN et HUND à partir de 1927. En son temps, la théorie des OM, qui adoptait un point de vue peu intuitif, celui d'une **liaison chimique non forcément « localisée »** entre les atomes, permit paradoxalement aux chimistes de s'approprier la mécanique quantique. Très vite, cette théorie se rendit en effet **populaire par ses applications**.

A partir du cours Q1, nous décrivons dans ce chapitre les principes de cette théorie, qui nous permettra ensuite de modéliser la réactivité des molécules sous un nouvel angle que celui de la théorie de Lewis.

## I. THEORIE DES OM

### I.1. POSITION DU PROBLEME

+ Pour décrire une molécule formée de  $N$  noyaux et de  $n$  électrons, on recherche une fonction d'onde  $\Psi$  qui dépend de la position de toutes ces particules et qui décrit la probabilité de présence de chacune d'elles dans l'espace.

Cette fonction d'onde obéit à l'équation de Schrödinger indépendante du temps :  $\hat{H}\Psi = E_{\text{tot}}\Psi$ , dont le **hamiltonien  $\hat{H}$  couple toutes les variables du problème de façon très complexe** : les positions des noyaux  $\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N$  et celle des électrons  $\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n$  ! En effet, il contient :

- a- des termes de **répulsion inter-noyau**
- b- des termes d'**attraction noyau/électron**
- c- des termes de **répulsion inter-électronique**

Exemple  
de  $H_2$  :

Ces termes de répulsion inter-électronique apparaissent déjà dans le cas des atomes polyélectroniques. Par analogie, nous allons formuler deux approximations afin de décrire de façon approchée la structure électronique des molécules par des orbitales moléculaires.

### I.2. APPROXIMATIONS FONDAMENTALES

#### a- APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER

Si les noyaux bougent (translation en bloc, vibrations, rotations), les électrons, dont l'inertie est plus de 1000 fois plus faible, s'adaptent quasi-instantanément à ces perturbations. On peut donc raisonnablement **décorrélérer les mouvements des électrons de ceux des noyaux**, en considérant que **les électrons s'adaptent à un champ de noyaux immobiles**. On montre alors :

#### Approximation de Born-Oppenheimer :

L'étude de la fonction d'onde totale  $\Psi = \Xi_{\text{noyaux}}(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N) \Phi_{\text{électrons}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n; \vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  se limite à celle de la fonction d'onde électronique  $\Phi_{\text{électrons}}(\vec{r}_1, \vec{r}_2, \dots, \vec{r}_n)$ , dans la configuration  $(\vec{R}_1, \vec{R}_2, \dots, \vec{R}_N)$  des noyaux fixes.

**b- APPROXIMATION ORBITALAIRE (OU MONO-ELECTRONIQUE)**

Comme pour les atomes polyélectroniques, la principale difficulté pour résoudre l'équation de Schrödinger réside en la corrélation électronique. On se placera donc encore dans l'approximation orbitalaire :

**Approximation orbitalaire :**

- Chaque électron d'une molécule sera décrit par une fonction d'onde monoélectronique appelée **orbitale moléculaire (OM)**  $\varphi_i$ , chaque OM pouvant décrire 2 électrons de spins opposés :

$$\Phi_{\text{élec}}(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_n) = \varphi_1(\vec{r}_1) \otimes \varphi_2(\vec{r}_2) \otimes \dots \otimes \varphi_n(\vec{r}_n)$$

n électrons

[une même OM peut apparaître deux fois dans cette expression]

- L'énergie électronique sera la somme des énergies des OM occupées :

$$E_{\text{élec}} = \sum_{\text{OM } \varphi_i} n_i E_i$$

[où  $n_i = 0, 1$  ou  $2$  est le nombre d'électrons occupant l'OM  $\varphi_i$ ]

**I.3. CONSTRUCTION DES OM : APPROXIMATION CLOA**

+ Limitation du nombre d'OM étudiées : Comme pour les orbitales atomiques d'un atome, seules les orbitales moléculaires les plus basses seront occupées à l'état fondamental. On s'intéresse donc seulement à un nombre d'OM limité : celles qui seront occupées (au nombre de  $n/2$ ) et celles vacantes d'énergie proche : ceci sera justifié au chapitre Q3.

+ Une hypothèse naïve : On pourrait penser que dans une molécule, les électrons restent proches des noyaux des atomes dont ils sont issus, de sorte qu'ils seraient **bien décrits par les OA initiales** ! C'est en effet le cas des **électrons de cœur** des atomes, qui conservent leur « identité » propre. **En revanche, les électrons de valence sont tous mis en commun**, et on ne peut se contenter de prendre, pour les décrire, les OA d'origine.

+ Une hypothèse plus élaborée :

**Approximation CLOA :**

- Les OM  $\varphi_i$  pourront être approximativement exprimées comme une **combinaison linéaire des OA des atomes constitutifs de la molécule (CLOA)** :

$$\varphi_i = \sum_{\chi_j \text{ OA des atomes}} C_j(i) \times \chi_j$$

- Les OM d'une molécule seront constituées, en première approximation :

- d'OM **totale**ment délocalisées sur tous les atomes de la molécule, **CLOA à base d'OA de valence** ;
- d'OM **restant localisées sur un atome particulier**, issues des **OA de cœur** des atomes.

NB : Si le développement n'est pas tronqué et se fait sur l'infinité d'OA des N atomes constitutifs, le développement CLOA n'est plus une approximation, mais une décomposition sur une base complète de l'espace des fonctions d'onde, de dimension infinie.

**II. OM DES MOLECULES DIATOMIQUES**

Objectifs :  $\oplus$  construire les CLOA permettant de décrire des molécules diatomiques homonucléaires A—A ou hétéronucléaires A—B, à partir des OA des deux atomes ;

$\oplus$  **dégager les principes généraux permettant de construire des CLOA** pour ensuite les généraliser.

**II.1. MOLECULES DIATOMIQUES DE LA PREMIERE PERIODE**

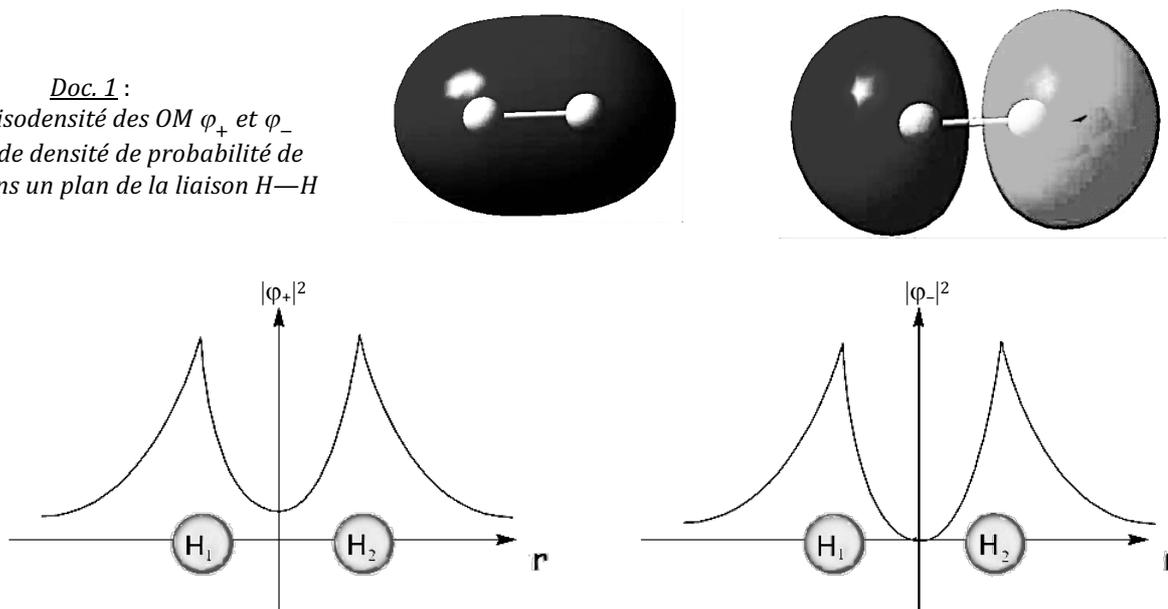
a- DENSITE ELECTRONIQUE ET RECOUVREMENT

b- ETUDE DES OM

Exercice maison (facultatif) : Montrer, en normalisant les deux OM, que :

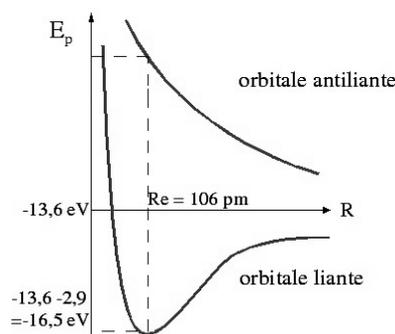
$$N_+ = \frac{1}{\sqrt{2(1 + S_{12})}} \quad \text{et} \quad N_- = \frac{1}{\sqrt{2(1 - S_{12})}}$$

Doc. 1 :  
Surface d'isodensité des OM  $\varphi_+$  et  $\varphi_-$   
et courbes de densité de probabilité de  
présence dans un plan de la liaison H—H



**c- DIAGRAMME D'INTERACTION : ASPECT ENERGETIQUE**

Doc. 2 :  
Energie des OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  de  $H_2^+$   
en fonction de la distance inter-nucléaire  $R$



**d- LA LIAISON COVALENTE DANS LES MOLECULES HOMONUCLEAIRES**

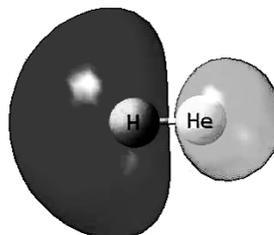
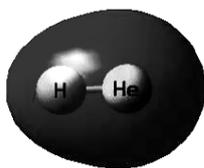
Doc. 3 : Evolution des propriétés moléculaires

	$H_2^+$	$H_2$	$He_2^+$	$He_2$
<b>Indice de liaison IL</b>				
<b>Longueur de liaison (pm)</b>	106	74	108	n'existe pas (pas stable)
<b>Energie de liaison (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	256	432	251	

**e- MOLECULES HETERONUCLEAIRES**

Doc. 4 : Expression des énergies des orbitales  $\sigma (E_+)$  et  $\sigma^* (E_-)$  de la molécule  $HHe^+$

$$E_+ = \epsilon_{He} - k \frac{S^2}{(\epsilon_H - \epsilon_{He})(1 - S^2)} \quad \text{et} \quad E_- = \epsilon_H + k' \frac{S^2}{(\epsilon_H - \epsilon_{He})(1 - S^2)}$$

*Doc. 5 :*Surfaces d'isodensité  
des orbitales $\sigma_s$  et  $\sigma_s^*$  de  $HHe^+$ 

## II.2. MOLECULES DIATOMIQUES HOMONUCLEAIRES A—A DE LA 2<sup>EME</sup> PERIODE

### a- REGLES D'OR POUR LA COMBINAISON DE DEUX OA

#### Règle d'or pour l'interaction de deux OA :

Deux OA n'interagiront de façon notable que si ce sont des OA de valence :

- ⊗ suffisamment proches en énergie ;
- ⊗ de même symétrie par rapport aux éléments de symétrie de la molécule ;
- ⊗ de recouvrement non négligeable.

### b- DIAGRAMME D'INTERACTION « NON-CORRELE »

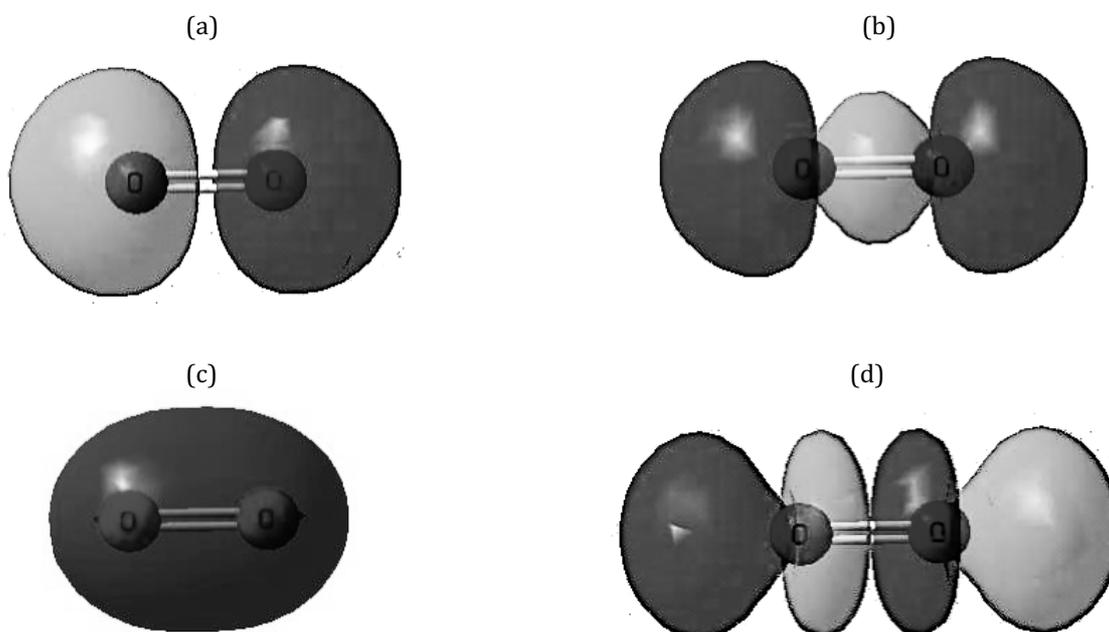
*Doc. 6 : Energie des orbitales de valence 2s et 2p des éléments de la 2<sup>eme</sup> période*

	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E(2s)$ en eV	- 5,4	- 9,4	- 14,7	- 19,4	- 25,6	- 32,4	- 40,1	- 48,4
$E(2p)$ en eV	- 3,7	- 6,0	- 5,7	- 10,7	- 12,9	- 15,9	- 18,6	- 21,6
$\Delta E_{2s-2p}$ en eV	1,7	3,4	9,0	8,7	12,7	16,5	21,5	26,8

*Exercice de cours : On donne ci-dessous les surfaces iso-densité de six OM du dioxygène.*

1/ Donner leur représentation conventionnelle et leur nom.

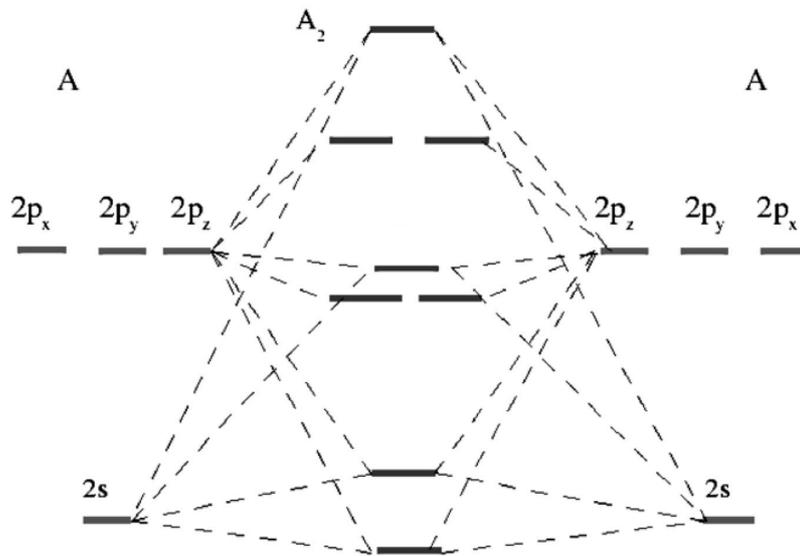
2/ Attribuer à ces orbitales une énergie :  $-42,2$  eV ;  $-33,0$  eV ;  $-19,9$  eV ;  $-18,9$  eV ;  $-12,7$  eV ;  $+4,2$  eV.





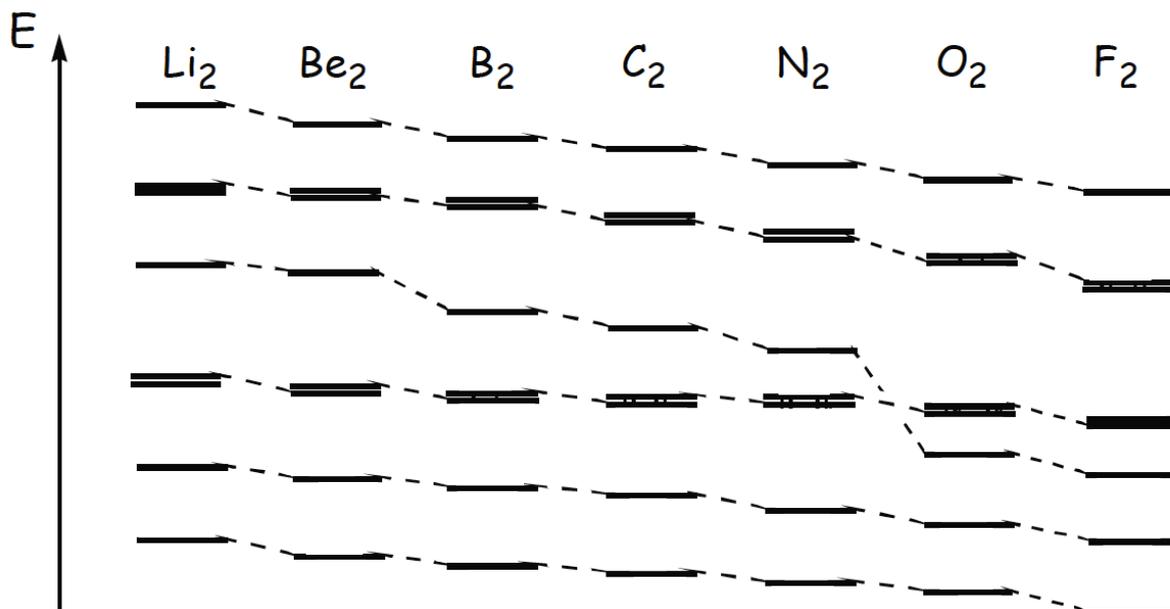
c- EXAMEN D'UN DIAGRAMME D'INTERACTION CORRELÉ (AD)

*Doc. 7 : Diagramme d'interaction corrélé*



d- LIEN AVEC LES PROPRIETES MOLECULAIRES

*Doc. 8 : Diagramme d'OM des molécules diatomiques de la 2<sup>ème</sup> période*



*Doc. 9 : Evolution des propriétés moléculaires*

	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
<b>Indice de liaison IL</b>								
<b>Longueur de liaison (pm)</b>	267	instable	159	124	110	121	142	instable
<b>Energie de liaison (kJ mol<sup>-1</sup>)</b>	100		288	585	942	494	155	

**II.3. APPLICATION : MOLECULES DIATOMIQUES HETERONUCLEAIRES***Doc. 10 : Energie des OA de valence de H et F*

	H	F
<b>E(ns) en eV</b>	- 13,6	- 40,1
<b>E(2p) en eV</b>	/	- 18,6

Exercice de cours : OM du monoxyde de carbone CO

Le monoxyde de carbone présente un diagramme fortement corrélé.

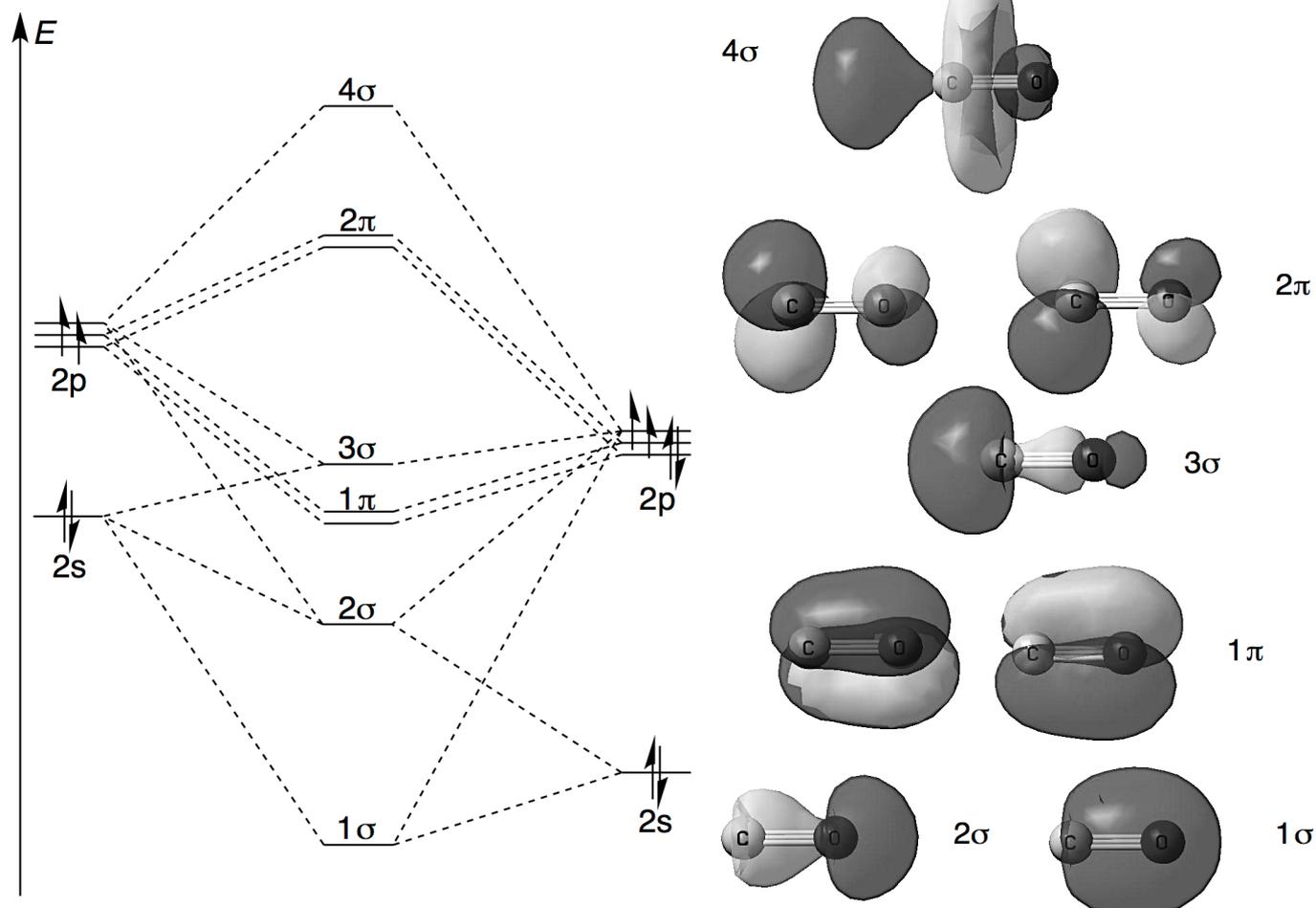
1/ Identifier les OM liantes, antiliantes, et celles qui peuvent être considérées comme quasiment non-liantes et principalement localisées sur un des deux atomes.

2/ Comment peut-on mettre en relation ce diagramme avec la représentation de Lewis de CO respectant l'octet ?

3/ Identifier les OA qui entrent en jeu dans chaque OM.

4/ Justifier la dissymétrie de l'OM 1σ d'une part, des OM 2π d'autre part.

5/ Expliquer la forme de l'OM 2σ en explicitant qualitativement la CLOA dont elle est issue.



### **III. MOLECULES POLYATOMIQUES : METHODE DES FRAGMENTS**

#### **III.1. PRESENTATION GENERALE**

Pour de plus grosses molécules, de géométrie parfois complexe, les logiciels de calcul numérique quantique fournissent la structure électronique, dans le cadre de la théorie des OM ou d'autres théories plus élaborées. Il est néanmoins possible, pour de petites molécules, de retrouver la forme qualitative des OM de valence par la méthode des fragments.

La construction de molécules par la méthode des fragments est un outil très puissant en chimie théorique. Les principes utilisés dans cette méthode des fragments sont identiques à ceux présentés dans le paragraphe précédent pour la construction des OM des molécules diatomiques. On va pouvoir **assembler des petits fragments moléculaires pour former des molécules en analysant la forme de leurs OM** (« orbitales de fragment ») **en fonction des symétries de la molécule à construire.**

On commence par constituer une banque d'orbitales moléculaires de fragments que l'on va ensuite assembler comme un légo pour construire les OM d'une molécule complexe. Les éléments de symétrie de la molécule que l'on veut construire vont donc jouer un rôle déterminant car ils vont nous aider à simplifier le problème.

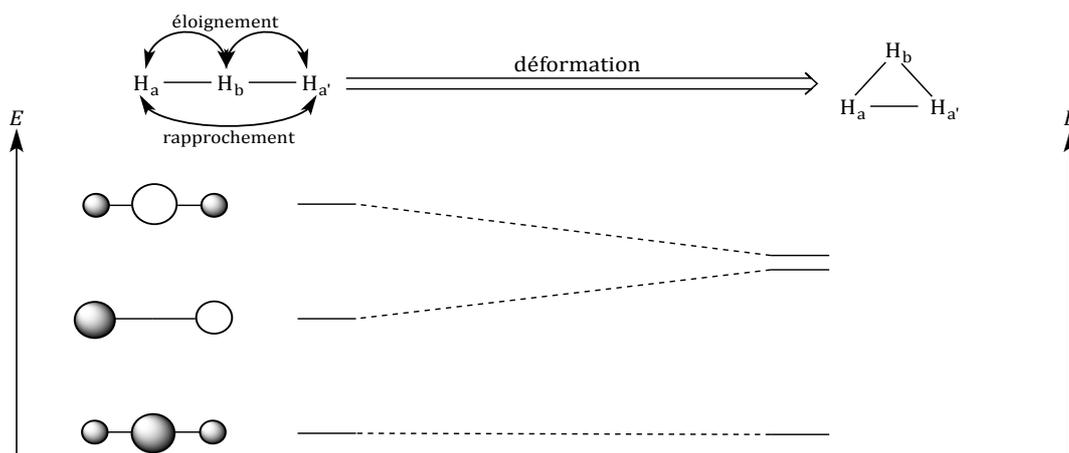
Construction des OM de molécules diatomiques

Construction des OM par la méthode des fragments

#### **III.2. PREMIER EXEMPLE ELEMENTAIRE : H<sub>3</sub>**

a- H<sub>3</sub> LINEAIRE

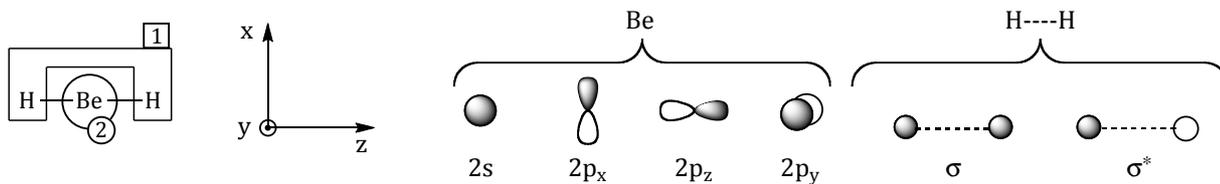
**b-  $H_3$  TRIANGULAIRE (DIAGRAMME DE CORRELATION)**



*Exo maison : Retrouver les OM de  $H_3$  triangulaire par la méthode des fragments, avec les fragments  $H_a - H_a'$  et  $H_b$ .*

**III.3. EXEMPLE DE  $BEH_2$**

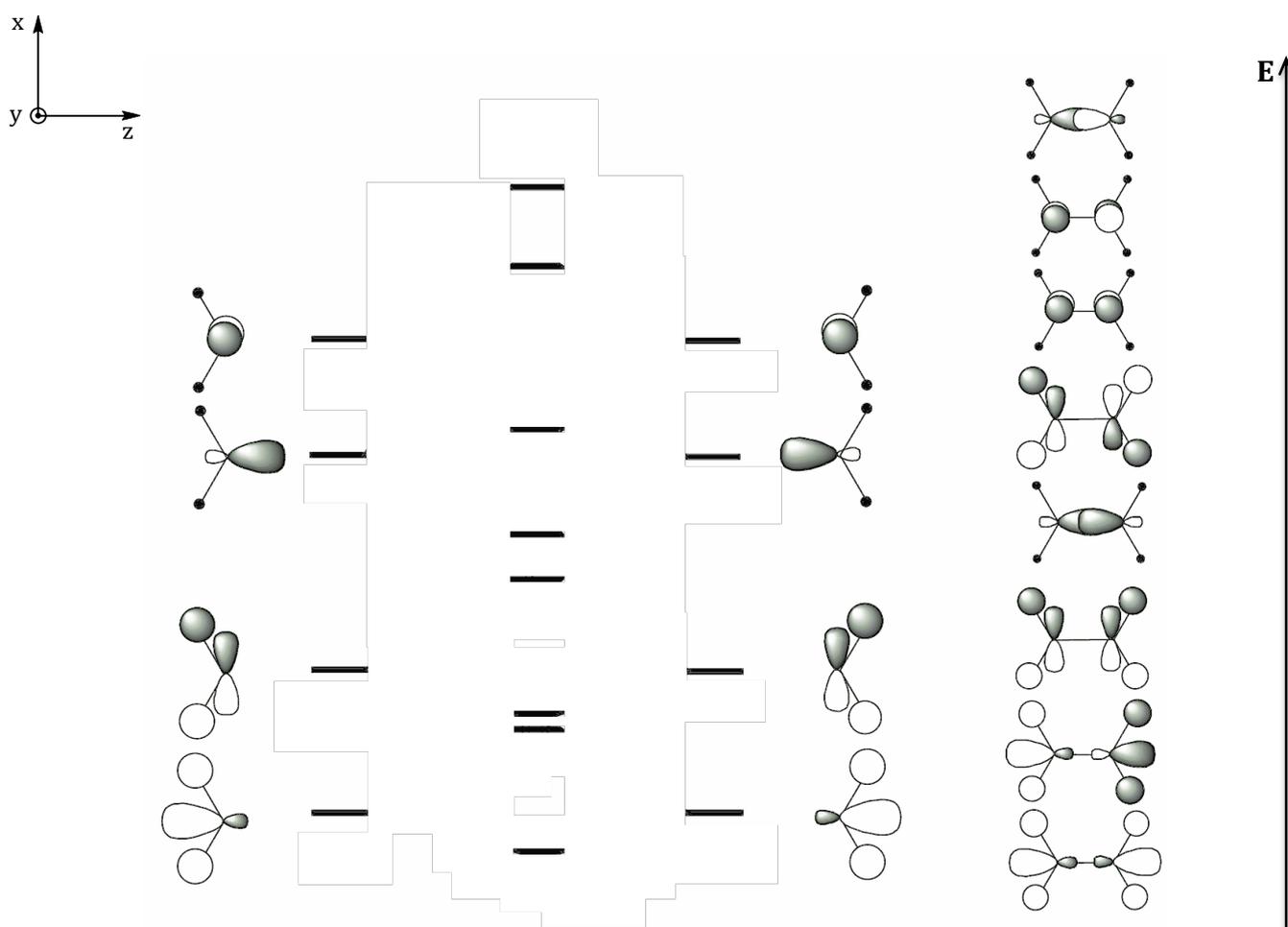
*Doc. 11 : Orbitales de valence des fragments  $H---H$  et  $Be$*



	FRAGMENT 1 ( $H_2$ )		FRAGMENT 2 ( $Be$ )			
Orbitales de fragment	$\sigma$	$\sigma^*$	2s	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>
Symétrie % (Bexy)						
Symétrie % (Bexz)						
Symétrie % (Beyz)						

### III.4. UN EXEMPLE COMPLEXE : L'ETHENE

On se propose d'analyser le diagramme d'OM de la molécule d'éthène (ou éthylène) obtenues par la méthode des fragments. La démarche reste la même : analyse des symétries des orbitales de fragments et développement des interactions.



**NB1 :** Si le modèle de Lewis ne prévoyait pas la planéité de la molécule, on retrouve cette nécessité par la théorie des OM : dans le cas où les fragment  $CH_2$  auraient des orientations orthogonales, les interactions  $\pi$  entre orbitales de fragment  $2p_y(C)$  ne seraient pas possibles par symétrie, ce qui empêcherait la stabilisation électronique en résultant. On retrouve aussi de ce fait la barrière énergétique à la rotation autour de la liaison C—C dans les alcènes, puisque le chemin réactionnel associé emprunterait cet état non stabilisé.

**NB2 :** On remarque, ce qui est général, qu'il n'y a **aucune interaction entre système d'OM  $\sigma$  et  $\pi$ , indépendants entre eux.**

## **L'ESSENTIEL EN SEPT QUESTIONS...**

1. Quelles sont les hypothèses fondamentales de la théorie des OM développée selon l'approximation CLOA ?
2. Quels sont les trois critères que doivent satisfaire deux OA pour interagir entre elles ?
3. Qu'appelle-t-on recouvrement  $\sigma$  et recouvrement  $\pi$  entre deux OA ?
4. Pouvez-vous retrouver l'allure qualitative du diagramme d'interaction de deux OA s sur deux centres, dans le cas de  $H_2$  et dans celui de HeH ?
5. Pouvez-vous retrouver l'allure qualitative du diagramme d'interaction décrivant les OM des molécules diatomiques de la seconde période, si on suppose un diagramme non-corrélé s/p ? Comment peut-on alors préciser l'indice de liaison dans chacune des molécules ?
6. Pouvez-vous retrouver l'allure qualitative du diagramme d'interaction décrivant les OM de HF d'une part, de LiH d'autre part, sachant que  $\chi_{Li} < \chi_H < \chi_F$  ? Comment peut-on relier ce diagramme au modèle de Lewis (doublets non liants, lacunes électroniques, polarisation de liaison) ?
7. Pouvez-vous retrouver l'allure qualitative du diagramme d'interaction décrivant les OM de  $BeH_2$  par application de la méthode des fragments ?