

LG n°10 : Description des molécules diatomiques homonucléaires : principe de construction des orbitales moléculaires par combinaison linéaire d'orbitales atomiques de même symétrie ; notion de recouvrement de deux OA. Commentaire du diagramme des orbitales moléculaires des molécules diatomiques homonucléaires des éléments de la deuxième période.

Prérequis :

- Atome hydrogénoïde
- Orbitales atomiques

Bibliographie :

- Jean et Volatron
- Atkins
- OCP 51

Introduction : On a vu le modèle de Lewis pour certaines molécules et l'atome hydrogénoïde, maintenant on va chercher à confronter les résultats issus du modèle quantique à la vision de Lewis.

I Présentation du problème *Jean et Volatron p73-75*

1 Équation de Schrödinger, Hamiltonien

$\hat{H}\psi = E\psi$ Les énergies et la fonction d'onde permettent d'accéder à la réactivité. H représente l'énergie potentielle et cinétique de la molécule. $\hat{H} = T_N + T_e + V_{NN} + V_{Ne} + V_{ee}$. $|\psi^2|$ densité de probabilité de présence au point considéré.

2 Approximation de Born Oppenheimer

$m_N \gg m_e$ donc $T_N \gg T_e$. On peut séparer la fonction d'onde en deux parties : une liée aux noyaux et une liée aux électrons. $\psi(\vec{R}, \vec{x}) = \chi(\vec{R})\varphi_{el}(\{\vec{x}\}; \{\vec{R}_n\})$

3 Approximation orbitale

Problème avec le terme V_{ee} terme insoluble analytiquement, on transforme $(V_{Ne} + V_{ee})(\{\vec{x}\}; \{\vec{R}_n\})$ en $\sum_i V_e(\vec{x}_i; \{\vec{R}_n\})$. On peut écrire $\varphi_{el}(\vec{x}_1, \dots, \vec{x}_n; \{\vec{R}_n\}) = \prod_i \varphi_{el,i}(\vec{x}_i; \{\vec{R}_n\})$

4 Approximation Combinaison linéaire d'orbitales atomiques CLOA/LCAO

$\varphi_{el,i}(\vec{x}_i; \{\vec{R}_n\}) = \sum_j c_{ij}\chi_j$. C'est une approximation car on se limite sur la base utilisée.

○ Construction des OM

II Principes de construction des OM d'une molécule diatomique homonucléaire.

1 Construction de la molécule H₂ et He₂ *Jean et Volatron p75-80*

a Construction par symétrie

On commence par choisir la base d'orbitale cf § précédent : on se limite aux orbitales 1s. Avec LCAO : $\psi = c_1\chi_1 + c_2\chi_2$

$\langle \psi | \psi \rangle = c_1^2 \langle \chi_1 | \chi_1 \rangle + c_2^2 \langle \chi_2 | \chi_2 \rangle + c_1 c_2 \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ on a donc $c_1 = \pm c_2$ par symétrie et un nouveau terme : $S = \langle \chi_1 | \chi_2 \rangle$ probabilité d'avoir un électron entre les deux atomes. On a donc deux OM qui avec

la condition de normalisation sont : $\varphi_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}(\chi_1 + \chi_2)$ $\varphi_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}(\chi_1 - \chi_2)$

Rq : Les deux OM obtenues sont orthogonales.

b Analyse des OM, représentation graphique

On peut voir que φ_1 a une forte probabilité de présence au milieu des deux noyaux : caractérise la liaison entre les deux atomes. à l'inverse pour φ_2 la fonction d'onde a un plan nodal au milieu de la liaison, elle a un caractère antiliant. Représentation graphique, axe en énergie. L'interaction déstabilisante est toujours plus déstabilisante que l'interaction stabilisante est stabilisante, ces deux termes sont proportionnels au recouvrement. Nomenclature σ_g, σ_u

c Remplissage et conséquences

On remplit par ordre d'énergie, au plus deux électrons par orbitale, règle de Hund. H₂ stable, He₂ instable, généralisation.

○ On a vu que le recouvrement entre deux orbitales était lié à la création de liaisons, mais on va essayer de généraliser à d'autres molécules un peu plus complexes.

2 Construction de molécules de type A₂ dans la deuxième période

a Interactions entre orbitales *Jean et Volatron p88-91*

Recouvrement ss, pp, sp

b Analyse du recouvrement *Jean et Volatron p132-133*

Analyse de la symétrie : 2 recouvrement à 2 OA, un recouvrement à 4 OA.

c Analyse du système π seul

d Analyse du système σ

A. Système non corrélés

B. Système corrélés

○ Lien avec l'électronégativité pour la séparation s/p

3 Analyse du diagramme obtenu

Rivail p97

a Molécules $\text{Li}_2, \text{B}_2, \text{C}_2, \text{N}_2$ *Jean Volatron p140*

Diagramme corrélé, spin de B_2 Indice de liaison, EI, distance d'équilibre.

b Molécules O_2, F_2 *Jean Volatron p140*

Diagramme non corrélé, spin de O_2 Indice de liaison, EI, distance d'équilibre.

○ *Atkins p376, OCP 51*

Conclusion : Grâce au modèle quantique de l'atome et quelques approximations supplémentaires, on pu voir que l'on peut expliquer certains phénomènes difficilement explicables avec Lewis : pourquoi deux électrons qui se repoussent forment une liaison, pourquoi O_2 est paramagnétique etc..