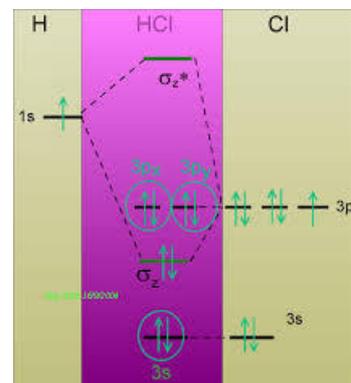


Chimie Quantique II



FIZIR MERIEM

Table des matières



Introduction	3
I - Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires	4
II - Chapitre II. Structure électronique des molécules	5
1. Introduction à les orbitales moléculaires	5
1.1. Conditions requises pour un recouvrement d'OM	6
1.2. Exemple d'écriture orbital moléculaire	6
1.3. Géométrie des recouvrements	7
2. Orbitales moléculaires de type A-A	7
2.1. Remplissage des électrons	8
2.2. Calcule Indice de liaison (« nombre » de liaisons)	8
2.3. Magnétisme	10
3. Liaison d'hétéro atomes (type A-B)	10
4. L'hybridation des orbitales atomiques	11
4.1. L'hybridation sp	12
4.2. L'hybridation sp^2	13
4.3. L'hybridation sp^3	13
4.4. L'hybridation sp^3d	14
4.5. L'hybridation sp^3d^2	15
4.6. Doubles et triples liaisons	16
5. Exercices d'évaluation	17
III - Évaluation globale : Travaux dirigés n ° 2 et stratégie d'orientation	20
Solutions des exercices	21
Glossaire	23
Abréviations	24
Bibliographie	25
Webographie	26

Introduction



Dans ce chapitre, nous considérons quatre points fondamentaux : Introduction sur les orbitales moléculaire ($OM^{p,24 AA}$), les conditions requises pour un recouvrement d'OM et la construction des diagrammes énergétique moléculaire de différents type de molécules (molécules de type AA et A-B) et finalement présentation la théorie de hybridation des orbitales atomiques ($OA^{p,24 AA}$).



Objectifs intermédiaires du chapitre et pré-requis nécessaires



Au terme de ce chapitre, les étudiants seront capables de :

- Construire des diagrammes moléculaires pour les molécules de type A-A et A-B
- Calculer indice de liaison des molécules diatomiques
- Déterminer les propriétés magnétiques de molécules diatomiques homo et hétéro nucléaire
- Déterminer le type d'hybridation des molécules hétéro-atomiques

Les deux pré- requis nécessaires à la compréhension de cette deuxième chapitre sont:

- la configuration électronique des atomes (voir chapitre I)
- la géométrie des orbitales atomiques (voir chapitre I)

Chapitre II. Structure électronique des molécules



Introduction à les orbitales moléculaires	5
Orbitales moléculaires de type A-A	7
Liaison d'hétéro atomes (type A-B)	10
L'hybridation des orbitales atomiques	11
Exercices d'évaluation	17

1. Introduction à les orbitales moléculaires

Les atomes forment des molécules afin d'abaisser leur énergie. La liaison se stabilise autour d'un puits de potentiel qui donne la distance interatomique idéale :

- Si les atomes sont trop près, ils se rentrent dedans, la liaison est trop instable.
- Si les atomes sont trop séparés, la liaison est inexistante (c'est le niveau 0 d'énergie, correspondant à la somme des énergies des 2 atomes).^{(1)p.26}

Exemple : Dihydrogène

En prenant l'exemple du dihydrogène, chacun des atomes de H possède une orbitale atomique. Lorsqu'elles sont trop éloignées, il n'y a pas de liaison. Lorsqu'elles sont rapprochées, elles se recouvrent pour former une zone de densité électronique renforcée. (1)

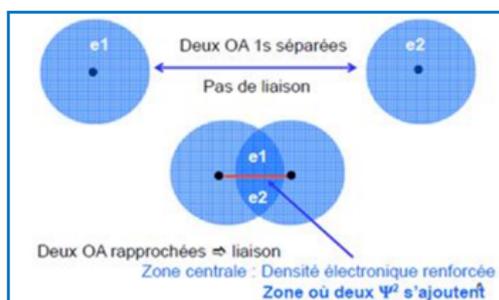


Figure. 2.1 Recouvrement de H2

→ Ce concept de recouvrement est fondamental : il y aura liaison lorsqu'il y aura recouvrement. Cela correspondra à l'existence d'une zone particulière de l'espace entre les deux noyaux où les électrons

cohabiteront assez souvent. Chaque orbitale atomique ($OA^{p,24 AA}$) étant caractérisé par un niveau d'énergie, l'orbitale moléculaire (OM). Orbitale moléculaire ($OM^{p,24 AA}$) : combinaison linéaire d'orbitales atomiques ($OA^{p,24 AA}$), sachant que chaque OA est caractérisée par un niveau d'énergie. $2 OA \approx 2 OM^{p,24 AA}$

La résultante de la combinaison de 2 orbitales atomiques sera 2 orbitales moléculaires :

$$\text{Ainsi } OM = \psi(e1) \pm \psi(e2)$$

1.1. Conditions requises pour un recouvrement d'OM

- Si ΔE (différence d'énergie) entre les deux OA < 10 eV
- Si la géométrie est compatible (S non nul) :
- 2 ondes de même signe : liante (σ ou π)
- 2 ondes de signes opposés : anti liante (σ^* ou π^*)

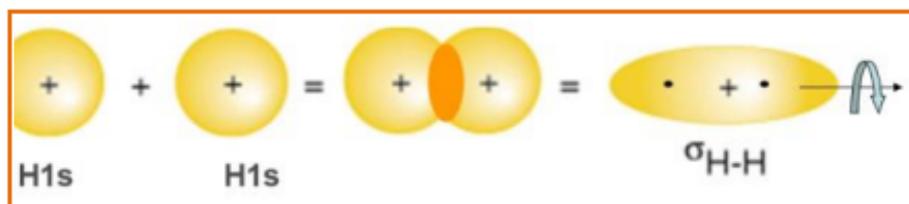
2 OA correspondent à 2 niveaux atomiques

- 1 niveau + bas dit « liant » où l'énergie OM est plus basse que les OA.
- 1 niveau + haut dit « anti liant » où l'énergie OM est plus haute que les OA.

1.2. Exemple d'écriture orbital moléculaire

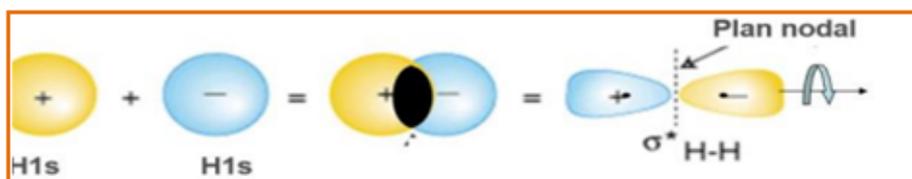
1. Vérifier la compatibilité d'OA avec autre niveau atomique
2. Choisir une OA commençant par la plus basse d'énergie
3. Créer la combinaison liante et anti liante

- Combinaison liante :



Combinaison liante

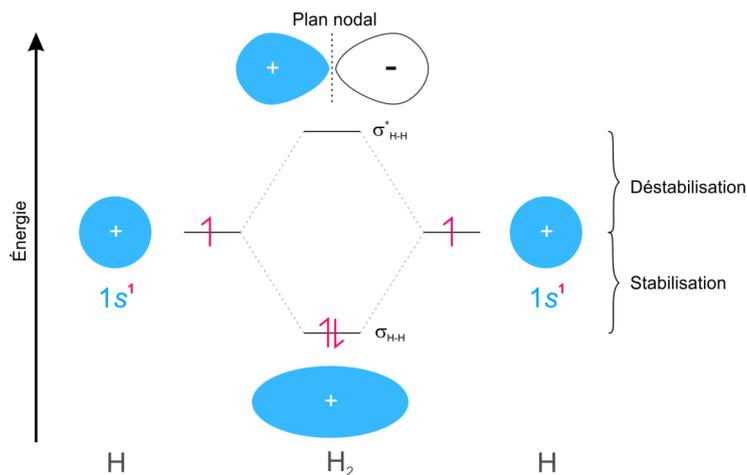
- Combinaison anti liante :



Combinaison anti liante

Exemple : Exemple

$H_2: OM = \Psi(H1S) \pm \Psi(H1S) :$



© 2011 Stéphane Barbati

Figure. 2.2 Diagramme d'OM de la molécule H₂

1.3. Géométrie des recouvrements

Types de recouvrement (Figure.2.3):

- s/s : axial (σ)
- s/pz : axial (σ)
- pz/pz : axial (σ)- les 2 OA pz sont dans l'axe internucléaire.
- px/px : latéral (π)
- py/py : latéral (π)

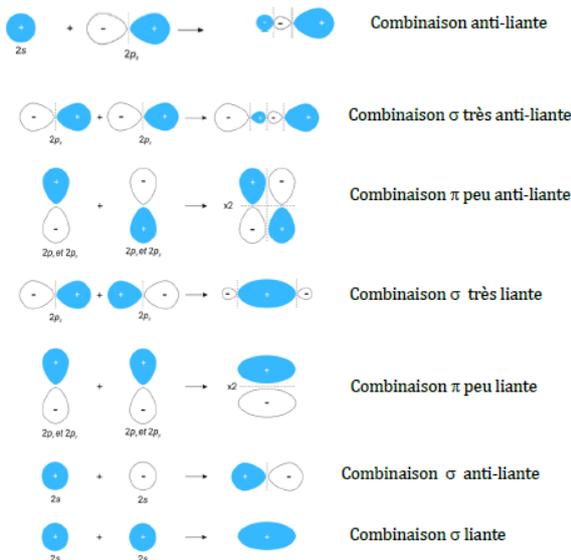


Figure. 2.3 Combinaisons possibles avec des OA s et p

2. Orbitales moléculaires de type A-A

2.1. Remplissage des électrons

- On détermine le nombre d'électron de valence de chaque atome puis la somme donne le nombre d'électrons à placer sur les OM.[Pour O₂ : 1s²2s²2p⁴ soit 6 électrons de valence, donc pour O₂: 12 électrons]. [Pour N₂ : 1s²2s²2p³ soit 5 électrons de valence, donc pour N₂: 10 électrons]. • Même remplissage que les cases quantiques : les plus basses d'abord, si plusieurs OM ont la même énergie, on place un électron dans chaque OM avant d'en mettre un second).

2.2. Calcule Indice de liaison (« nombre » de liaisons)

- La détermination de l'ordre d'une liaison permet trouver le nombre de liaisons entre les atomes d'une molécule. L'ordre de liaison est la différence entre le nombre de paires d'électrons occupant les OM anti-liantes et les OM liantes.

$$i = \frac{1}{2} N - N'$$

- avec N le nombre d'électrons présents sur les OM liantes et N* le nombre d'électrons situés sur les OM anti-liantes.

Sur l'exemple du diagramme l'hydrogène, on observe une paire électronique dans l'OM liante et aucune dans l'OM anti-liante.

- La théorie des orbitales moléculaires prédit que H₂ a un ordre de liaison de un.

- Afin de démontrer pourquoi il est important de prendre en compte le nombre d'électrons anti-liants dans le calcul d'ordre de liaison, prenons l'exemple de la molécule He₂. Son diagramme d'OM est le suivant (Figure.2.4):

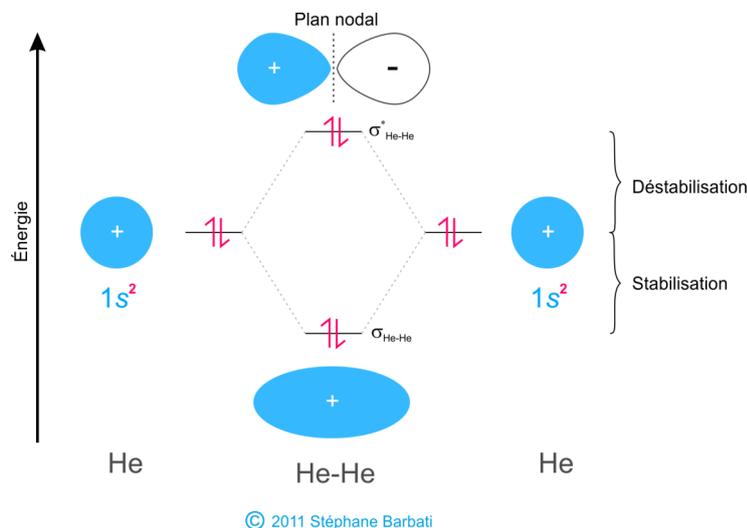


Figure. 2.4 Diagramme d'OM de la molécule He₂

- Sur ce diagramme, on peut remarquer que le degré de stabilisation due à la OM liante est égale à celle de l'OM anti-liante, puisqu'il y a deux électrons dans l'orbitale liantes et deux dans l'orbitale anti-liante. Par conséquent, il n'y a pas de stabilisation nette de l'énergie totale de la molécule. La molécule

He₂ n'existe effectivement pas. Le calcul de l'ordre de liaison montre qu'il est bien de zéro pour la molécule He₂ (1 doublet liant - 1 doublet liant = 0). C'est exactement ce que nous aurions pu prévoir puisque que l'hélium est un gaz noble et qu'il ne forme pas par conséquent de composés covalents.

- Voyons maintenant comment construire un diagramme de corrélation pour un système plus complexe, tel que celui du O₂ et dibore B₂ (Figure.2.5). Pour cela nous devons d'abord établir au préalable les combinaisons linéaires des recouvrements des orbitales atomiques du Oxygene et de bore. Ensuite, il sera nécessaire de classer les OM obtenues par ordre d'énergie croissante.

- Chaque des deux atomes (O et B) possède une orbitale de valence 2s et trois orbitales de valence 2p. En raison de la grande différence d'énergie entre les orbitales 2s et 2p, nous pouvons ignorer le chevauchement de ces orbitales entre elles. Toutes les OM composées des orbitales 2s toujours seront plus basse en énergie que celle comprenant les orbitales 2p.

- Les combinaisons possibles entre les orbitaux atomiques est présentée dans la cour précédente.

- Comme on l'a vu précédemment les OA 2s se combinent pour former 1 OM liante σ et 1 OM anti-liantes σ^* . Concernant les OA de type p il y a deux recouvrements possibles. L'une est un recouvrement axial comme le montre la figure avec la combinaison de 2 OA 2p_z qui conduit à la formation d'une OM liante de type σ . L'autre recouvrement possible est latéral comme le montre la figure avec la combinaison des deux OA 2p_x et des deux 2p_y qui conduit dans ce cas à la formation d'OM liante de type π . La différence entre les OM de type s et celles de type p réside dans leur symétrie. Les OM σ ont une symétrie cylindrique le long de l'axe de liaison que n'ont pas les OM π en raison de l'existence d'un plan nodale sur l'axe de liaison.

- Les niveaux d'énergie étant établis, nous pouvons déterminer les niveaux d'énergie des 2 molécules selon les diagrammes ci-dessous

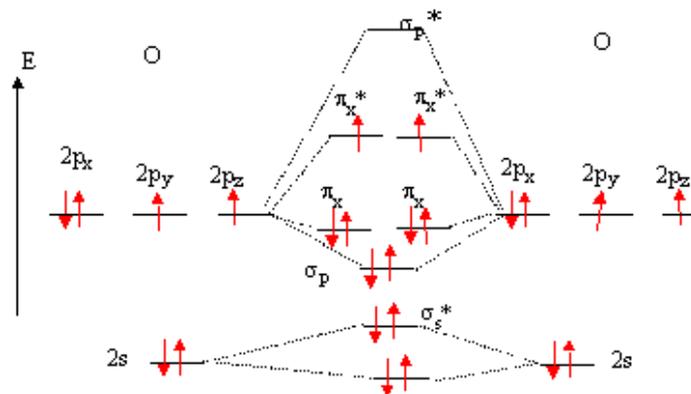


Figure. 2.5 a) Diagramme d'OM de la molécule O₂

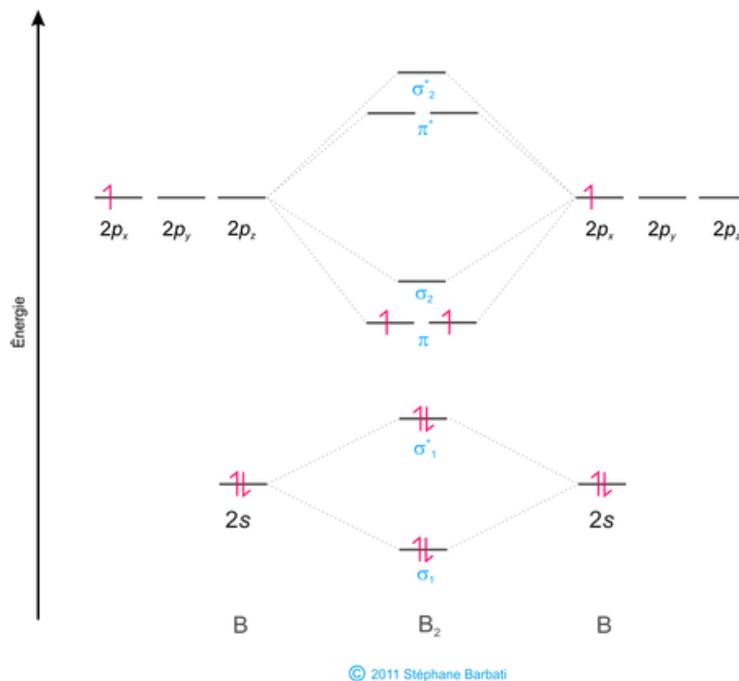


Figure. 2.5 b) Diagramme d'OM de la molécule B₂

- Le diagramme moléculaire de la molécule B₂ (Figure.2.5 b)n'est pas applicable à toutes les molécules diatomiques homonucléaires^{p.23} = (La nature n'étant pas toujours coopérative avec nos théories). Pour les diagrammes d'OM de molécules où la liaison est relativement courte (B₂, C₂ et N₂) les deux OM π ont une énergie inférieure à celle de la σ. Pour tous les atomes de masse atomique supérieure à 7, la liaison π est moins stable (donc de niveau supérieur) que la liaison σ formée par les OA à recouvrement axial. Ainsi, le diagramme suivant du fluor est représentatif de toutes les molécules diatomiques homonucléaires ayant une masse atomique plus grande que 7.

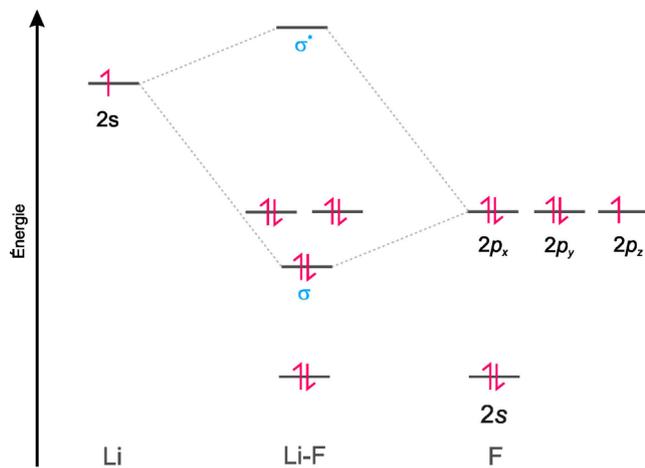
[cf. Les orbitales moléculaire.Webm]

2.3. Magnétisme

- Si tous les électrons sont appariés la molécule est « diamagnétique »,
- S'il reste des électrons célibataires, elle est « paramagnétique ».

3. Liaison d'hétéro atomes (type A-B)

Pour établir les diagrammes moléculaires de molécules hétéroatomiques, il est nécessaire de bien placer les OA des deux différents atomes. Pour cela il faut tenir compte de leur électronégativité respective. Prenons l'exemple des atomes de fluor et de lithium. Le fluor est plus électronégatif^{p.23} = que le lithium. Nous avons vu que l'électronégativité est une capacité d'un noyau à attirer les élections vers lui. Ainsi les électrons sont plus stables, c'est-à-dire d'énergie plus basse, quand ils sont sur le fluor comparativement au lithium. Les OA des éléments plus électronégatifs sont placées à une énergie inférieure sur le diagramme des OM que les éléments moins électronégatifs, comme l'indique la figure. 2.6 suivante :



© 2011 Stéphane Barbati

Figure. 2.6 Diagramme des OM de LiF

Puisque le lithium possède une seule orbitale de valence, seule une orbitale moléculaire liante et une anti-liante sont possibles. De plus, les élections dans les orbitales de F qui ne peuvent se lier avec le Li, restent en tant que paires libres, appelées doublet non liants. La Figure 39 montre que les élections de l'OM de la liaison σ sont énergétiquement proches des orbitales 2p du fluor. La combinaison des OA, montre également que l'orbitale liante s est majoritairement composée des OA 2p du fluor. Ainsi le diagramme des OM prédit que la liaison devrait-être polarisée vers l'atome de fluor, comme on le trouve expérimentalement en mesurant le moment dipolaire. Une telle polarisation de la densité électronique vers le fluor représente un transfert d'un électron du lithium vers le fluor et conduit à la formation d'un composé ionique.

La construction des autres diagrammes diatomiques hétéronucléaire suit exactement les mêmes principes que ceux vus ci-dessus pour le LiF.

Exemple : Molécule HF

- Construire le diagramme énergétique de molécule HF et calcule indice de liaison.

H: $E(1s) = -13.6 \text{ eV}$ / F: $E(2s) = -42.6 \text{ eV}$, $E(2p) = -18.7 \text{ eV}$.

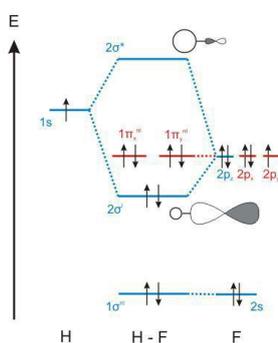


Figure. 2.7 le diagramme énergétique de molécule HF

4. L'hybridation des orbitales atomiques

Pour décrire les liaisons de molécules polyatomiques, il faut tracer des diagrammes avec autant de dimensions qu'il y a de liaisons. Or, ce type de diagramme est trop complexe à réaliser. Une autre méthode, appelée hybridation, permet plus aisément de décrire les liaisons de molécules polyatomiques.(2)^{p.26} ☺

Remarque

Le modèle des orbitales hybrides (ou modèle des liaisons de valence), permet de décrire les liaisons covalentes et les paires libres d'une molécule à l'aide d'orbitales atomiques "déformées": les orbitales atomiques hybrides. Les orbitales atomiques hybrides sont construites à partir du mélange des orbitales atomiques de l'atome isolé.

4.1. L'hybridation sp

Définition

L'hybridation sp met en jeu le mélange d'une OA s et d'une OA p. La combinaison de ces deux OA donne lieu à deux hybrides sp orientés à 180° l'une de l'autre.

L'hybridation sp intervient dans les molécules de type AX₂ (ou AXE), dont la figure de répulsion est linéaire.

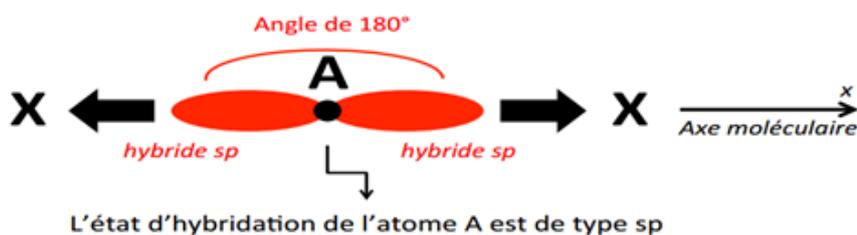
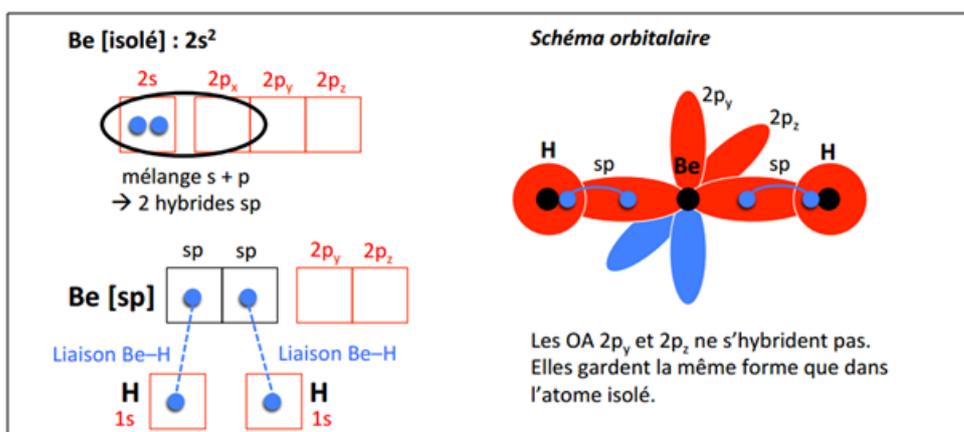


Figure. 2.8 Figure de répulsion linéaire.

Exemple : La molécule BeH₂



4.2. L'hybridation sp^2

Définition

L'hybridation sp^2 met en jeu le mélange d'une OA s et deux OA p. La combinaison de ces deux OA donne lieu à 3 hybrides sp^2 orientées à 120° l'une de l'autre. L'hybridation sp^2 intervient dans les molécules de type AX_3 (ou AX_2E , AXE_2), dont la figure de répulsion est triangulaire.

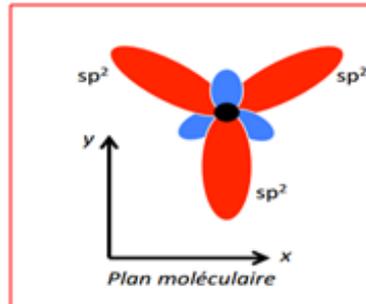
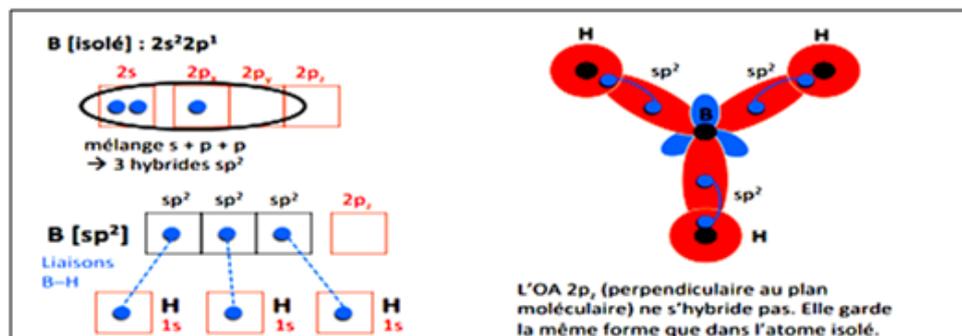


Figure. 2.9 Figure de répulsion triangulaire.

Exemple : La molécule BH_3



4.3. L'hybridation sp^3

Définition

L'hybridation sp^3 met en jeu le mélange d'une OA s et 3 OA p. La combinaison de ces 4 OA donne lieu à 4 hybrides sp^3 orientées à 109.5° l'une de l'autre. L'hybridation sp^3 intervient dans les molécules de type AX_4 (ou AX_3E , AX_2E_2 , AXE_3), dont la figure de répulsion est tétraédrique.

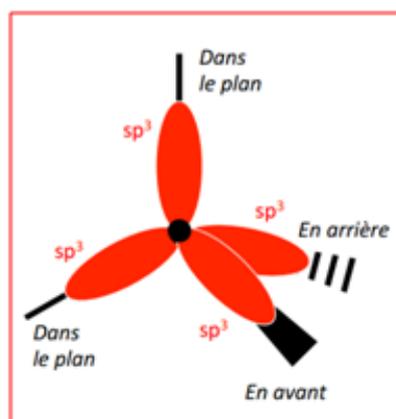
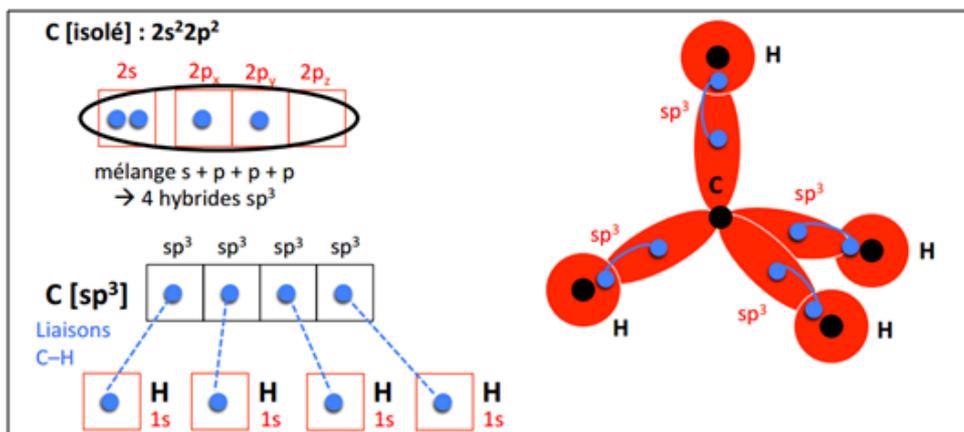


Figure. 2.10 Figure de répulsion tétraédrique.

Exemple : La molécule CH₄



4.4. L'hybridation sp³d

Définition

L'hybridation sp³d met en jeu le mélange d'une OA s, 3 OA p et 1 OA d. La combinaison de ces six OA donne lieu à 5 hybrides sp³d. L'hybridation sp³d intervient dans les molécules de type AX₅(ou AX₄E, AX₃E₂, AX₂E₃...), dont la figure de répulsion est bipyramide trigonal.

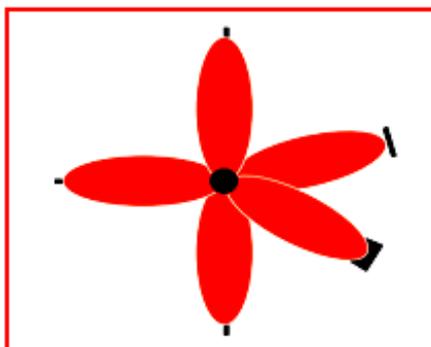
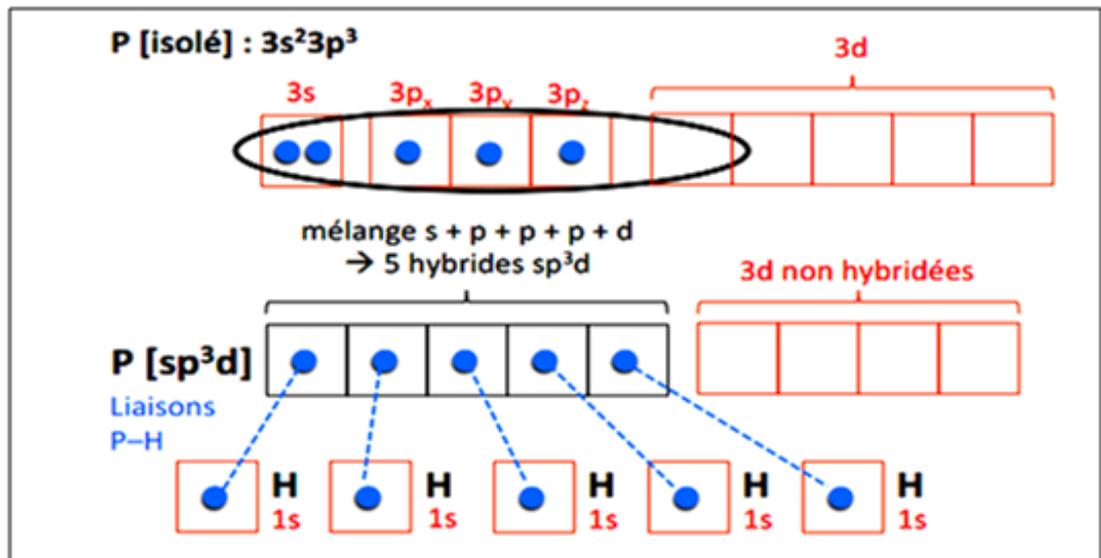


Figure. 2.11 Figure de répulsion bipyramide trigonal.

Exemple : La molécule PH₅



4.5. L'hybridation sp³d²

🔑 *Définition*

L'hybridation sp³d² met en jeu le mélange d'une OA s, 3 OA p et 2 OA d. La combinaison de ces six OA donne lieu à 6 hybrides sp³d² orientées à 109.5° l'une de l'autre. L'hybridation sp³ intervient dans les molécules de type AX₆(ou AX₅E, AX₄E₂, AX₃E₃...), dont la figure de répulsion est bipyramide à base carrée.

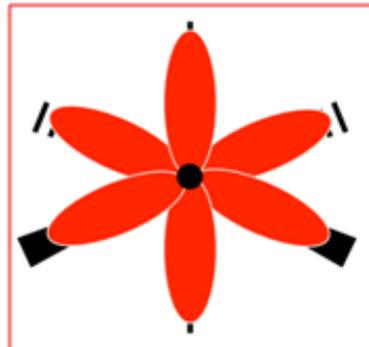
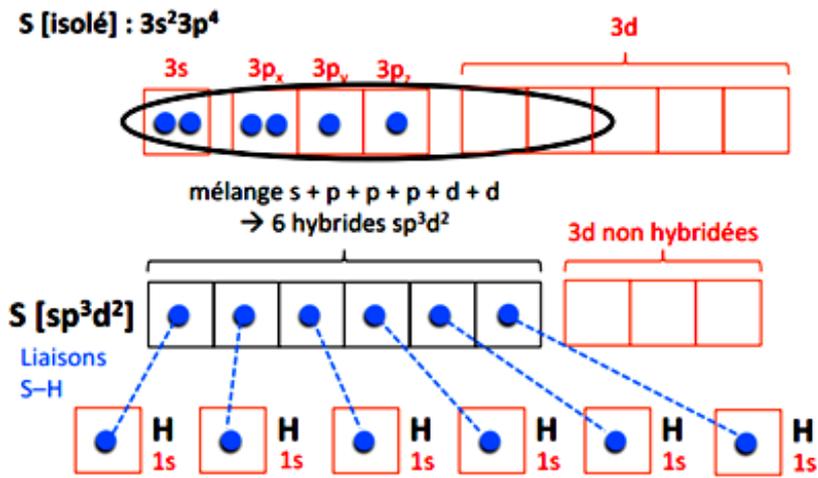


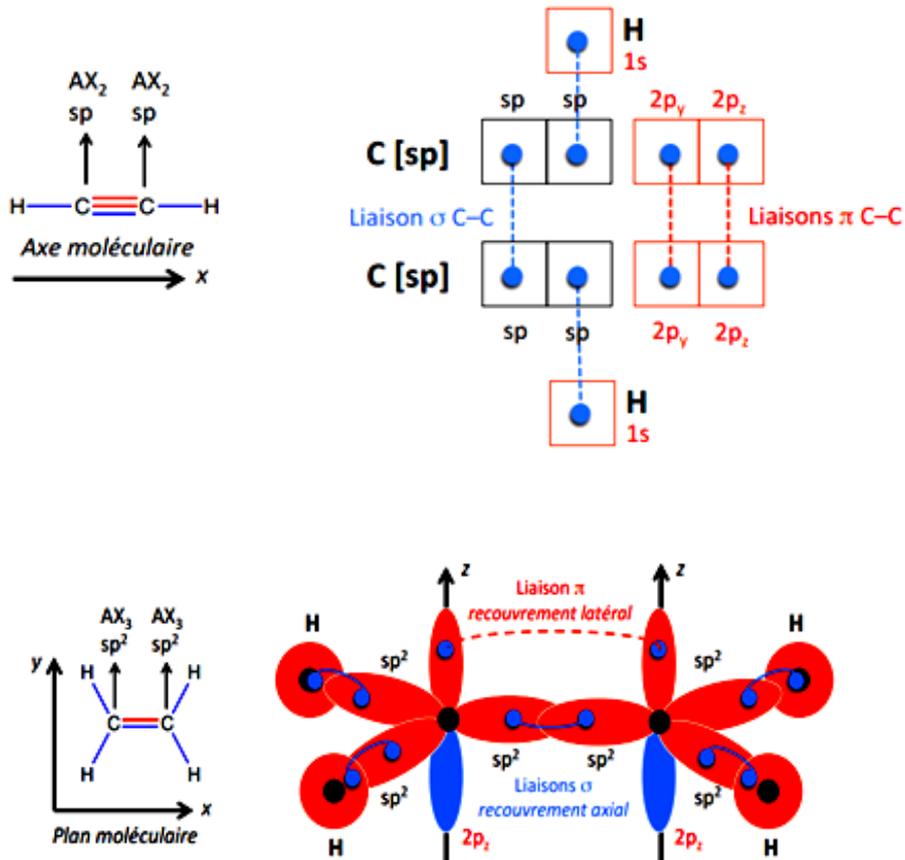
Figure. 2.12 Figure de répulsion bipyramide à base carrée

☞ Exemple : La molécule SH₆

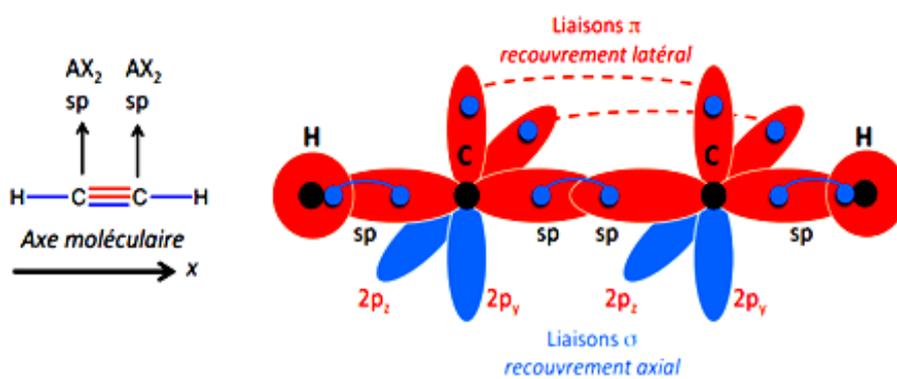
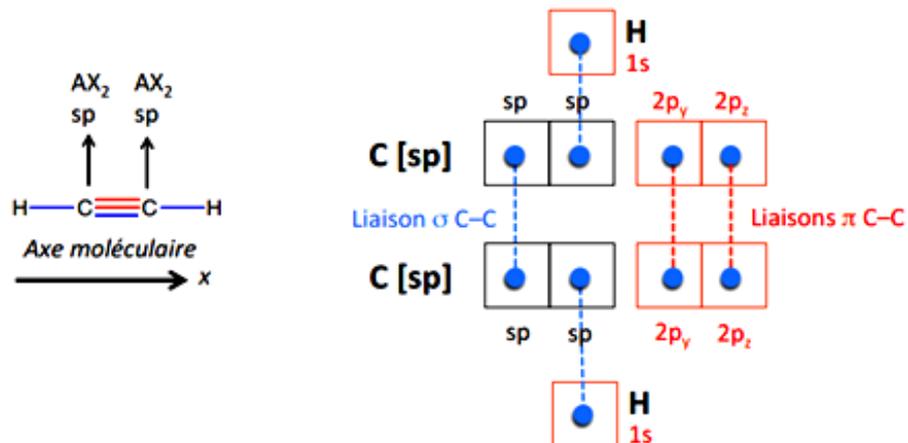


4.6. Doubles et triples liaisons

☞ Exemple : La molécule éthylène C₂H₄



Exemple : La molécule C_2H_2

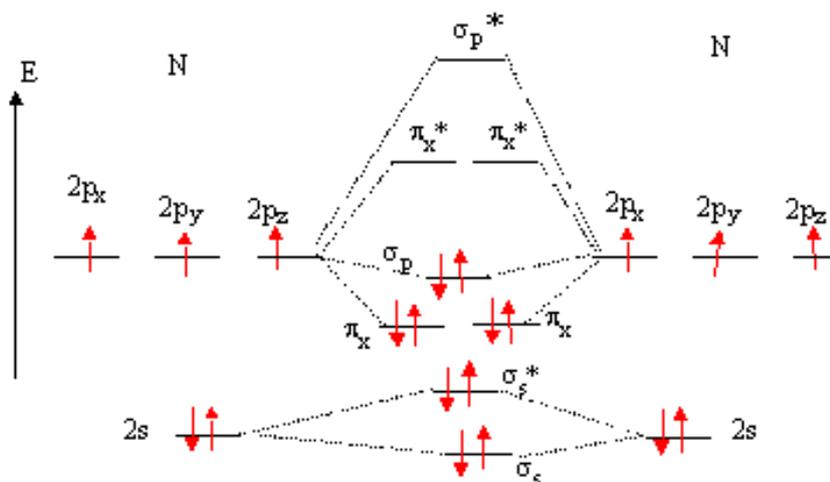


Cf. "Géométries"

5. Exercices d'évaluation

Exercice : Indice de liaison

[solution n°1 p.21]

Calculer indice de liaison N de la molécule N₂ suivant :

Exercice : type des liaison entre les OA

[solution n°2 p.21]

Parmi les propositions suivantes, relatives aux liaisons sigma et pi, quelle est celle qui est correcte ?

Les liaisons sigma sont formées exclusivement par des orbitales s et les liaisons pi sont formées exclusivement par des orbitales p

Les liaisons sigma sont formées exclusivement par des orbitales p et les liaisons pi sont formées exclusivement par des orbitales s.

Les liaisons sigma sont formées soit par des orbitales s ou p et les liaisons pi sont formées exclusivement par des orbitales p.

 Les liaisons sigma et les liaisons pi sont formées soit par des orbitales s, soit par des orbitales p.

Exercice : L'hybridation

[solution n°3 p.22]

On considère la molécule de formaldéhyde (H_2CO).

a) Quel est l'état d'hybridation des atomes C et O dans cette molécule ?

- SP
- SP2
- SP3

Exercice : L'hybridation

[solution n°4 p.22]

Quels types d'hybridation les atomes de carbone présentent-ils dans le composé $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$?

I. sp II. sp2 III. sp3

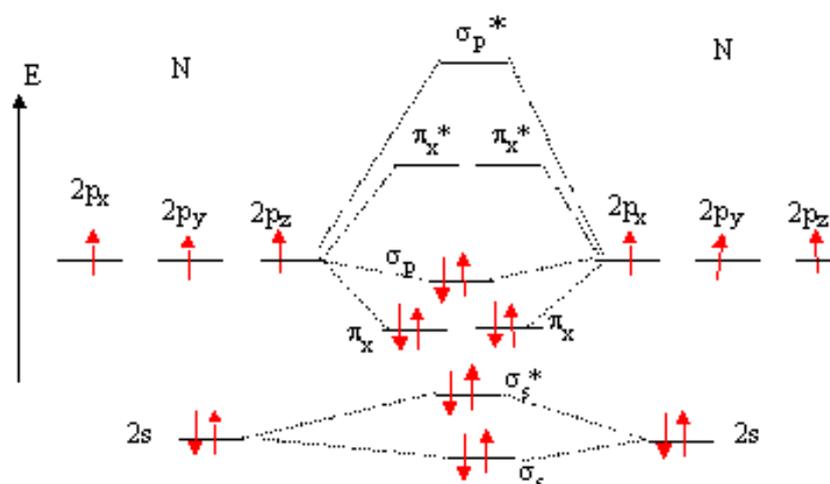
- I
- II
- III

Solutions des exercices

> Solution n°1

Exercice p. 18

Calculer indice de liaison N de la molécule N₂ suivant :



3

$$I = 1/2(8-2) = 3$$

> Solution n°2

Exercice p. 18

Parmi les propositions suivantes, relatives aux liaisons sigma et pi, quelle est celle qui est correcte ?

Les liaisons sigma sont formées exclusivement par des orbitales s et les liaisons pi sont formées exclusivement par des orbitales p

Les liaisons sigma sont formées exclusivement par des orbitales p et les liaisons pi sont formées exclusivement par des orbitales s.

Les liaisons sigma sont formées soit par des orbitales s ou p et les liaisons pi sont formées exclusivement par des orbitales p.

- Les liaisons sigma et les liaisons pi sont formées soit par des orbitales s, soit par des orbitales p.

> **Solution n° 3**

Exercice p. 19

On considère la molécule de formaldéhyde (H_2CO).

a) Quel est l'état d'hybridation des atomes C et O dans cette molécule ?

- SP
- SP2
- SP3

> **Solution n° 4**

Exercice p. 19

Quels types d'hybridation les atomes de carbone présentent-ils dans le composé $\text{CH}_2=\text{CHCH}_3$?

I. sp II. sp2 III. sp3

- I
- II
- III

Glossaire



Électronégativité

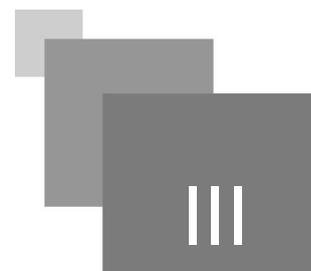
En chimie, l'électronégativité d'un atome est une grandeur physique qui caractérise sa capacité à attirer les électrons lors de la formation d'une liaison chimique avec un autre élément.

Homonucléaire

Une molécule homonucléaire est une molécule composée d'atomes du même élément chimique. Une molécule hétéronucléaire est au contraire composée d'atomes de nature chimique différente.



Bibliographie



Élément de Chimie quantique à l'usage des chimistes (2ème édition) : Jean-Louis Rivail. Edition : EDP Sciences; 1999

B.VIDAL, Chimie Quantique, ED. Masson, 1992

P. HIBERTY, N.T.ANH, Introduction à la chimie quantique, Ed. Ecole Polytechnique, 2008



