

Chapitre I : Structure électronique des molécules

I / Introduction

La mécanique quantique permet de décrire la structure électronique des molécules à partir des orbitales atomiques des atomes qui les constituent. Plusieurs modèles ont été établis à partir du IX^e siècle, partant du modèle de Lewis et en passant par la théorie de la VSEPR, puis viennent les approximations de Born-Oppenheimer à partir de 1927, suite à la mise en œuvre de l'équation de Schrödinger, et bien d'autres et en fin la théorie des orbitales moléculaires (O.M.), qui a pu décrire en toute vigueur la structure de la majorité des molécules et d'en prévoir quelques-unes de leurs propriétés.

II/ Rappels sur la structure de Lewis des molécules

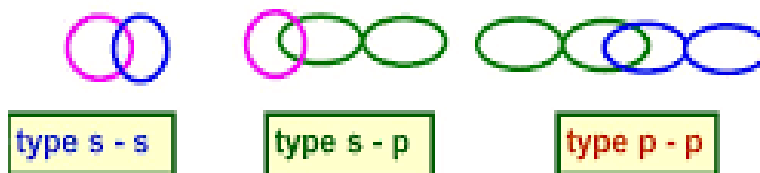
1) Nature et type de liaison

- a) La liaison est constituée par un recouvrement des orbitales atomiques (O.A.) et selon la façon de se recouvrir, on distingue les liaisons σ , π et δ .

- La liaison sigma (σ) résulte d'un recouvrement axial entre les O.A. et possède une symétrie sphérique.

Exemples : $s + s$, $s + p$, $p + p$.

Recouvrement axial
conduisant à des liaisons de type σ



- La liaison pi (π) résulte d'un recouvrement latéral entre les O.A. de type p caractérisés par 2 lobes, et possède un plan d'antisymétrie ou plan nodal.

Exemple : $p + p$

Recouvrement latéral
conduisant à des liaisons de type π



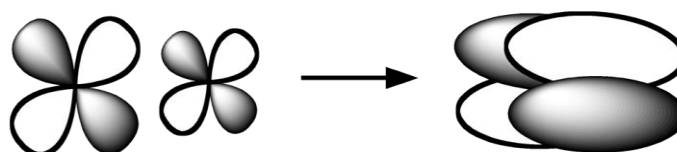
Recouvrement latéral p - p

Cours de T. Drissi - Molécules -
Chapitre 6

11

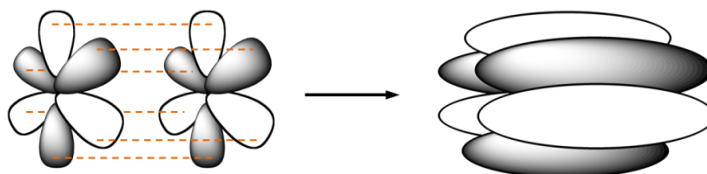
- La liaison delta (δ) résulte d'un recouvrement latéral entre O.A. de type d avec leur 4 lobes, et possède deux plans nodaux. Les liaisons δ sont observées dans certains complexes de coordination contenant plusieurs atomes métalliques (certains complexes).

Exemple : deux orbitales d



- La liaison phi (ϕ) résulte d'un recouvrement entre orbitales de type f, qui ont 6 lobes par orbitale. Il y a exactement trois plans nodaux entre les deux atomes liés.

Exemple :

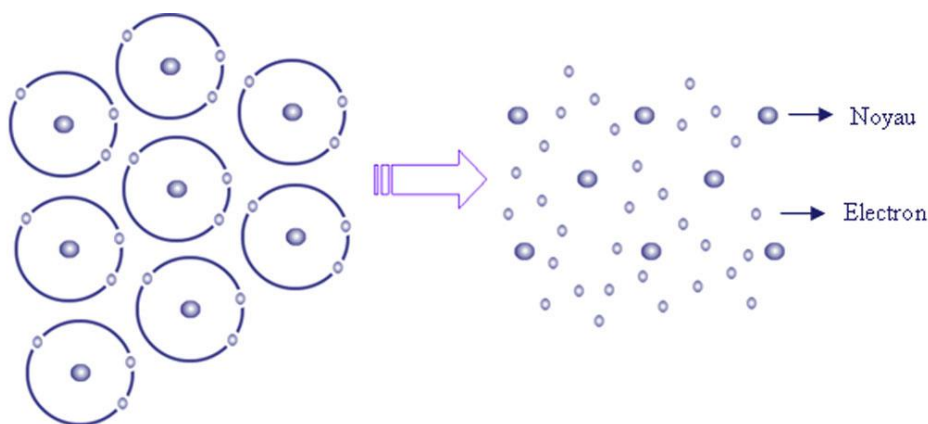


b) D'autre part, les liaisons sont classées en deux catégories :

- Les liaisons localisées : ce sont des liaisons de type σ résultant d'un recouvrement entre orbitales pures ou hybrides (comme sp , sp^2 , sp^3 , etc...).
- Les liaisons délocalisées : ce sont des liaisons de type π , qui donnent une délocalisation ou résonance sur le squelette de la molécule. Ce type de liaison est décrit par la théorie de Huckel (chapitre III).

Remarque :

Les liaisons métalliques constituent un cas particulier de la liaison délocalisée, elles se rencontrent dans l'état solide. En effet ; les électrons sont considérés comme libres dans cet état (jouant le rôle de charges positives), et baignant dans une mer d'électrons (charges négatives) ils sont donc susceptibles de bouger dans tous les sens, ce qui leur confère la propriété de conduction quel qu'elles soient : thermique, électrique ou ionique.

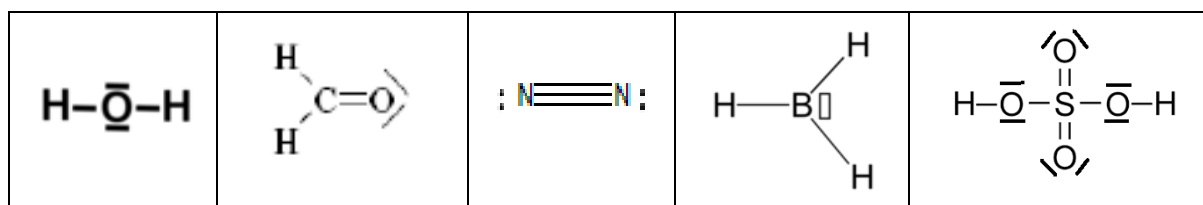


2) Ecriture de Lewis (1916)

C'est un modèle basé sur le décompte des électrons de valence des atomes participant à la liaison chimique. Partant de fait que la liaison covalente se traduit par la mise en commun de deux électrons ramenés par chacun des atomes, la molécule sera ainsi construite et les doublets liants (ou la paire d'électrons) sera représentée par un tiret reliant les deux, sans oublier de représenter les doublets sur chacun des atomes, et les électrons célibataires (libres) éventuellement s'ils existent.

Après tous cela, il faut vérifier la règle de l'octet, qui affirme que les atomes dans la molécule sont particulièrement stables s'ils sont entourés de 8 électrons (c-à-d les sous-couches *ns* et *np* sont complètes).

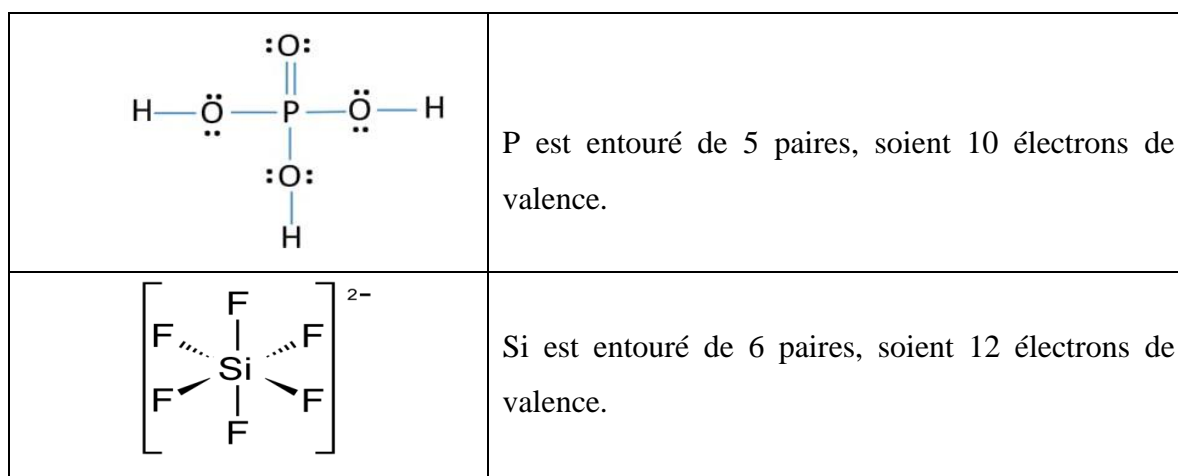
Exemples : H_2O , H_2CO , N_2 , BH_3 , H_2SO_4 .



3) Exception à la règle de l'octet

La règle de l'octet n'est vérifiée que pour certains atomes de la classification périodique ; soient la 1^{ère} et la 2^{ème} période, il peut y avoir un dépassement dès qu'on introduit la sous-couche *nd* dans les couches de valence ; soit à partir de la 3^{ème} période.

Exemple : l'acide phosphorique H_3PO_4 et $[\text{SiF}_6]^{2-}$



Un autre exemple très intéressant est l'oxyde de carbone CO, l'écriture de Lewis donne $\text{C}=\text{O}$, mais dans ce cas le carbone ne satisfait la règle de l'octet ; ceci sera possible en formant une liaison donneur-accepteur de l'oxygène vers le carbone, ce qui se traduit par une polarisation, $\text{C} \equiv \text{O}$ seulement cet état est en contradiction avec l'électronégativité des atomes de carbone et de l'oxygène. Pourtant, ce modèle s'avère en accord avec l'expérience dans la formation des liaisons Métal-CO ; comme dans l'exemple de $\text{Ni}(\text{CO})_4$ et $\text{Fe}(\text{CO})_5$.

Toutes ces exceptions peuvent être expliquées par un autre modèle, qui est la théorie de la VSEPR.

Concernant les ions, la représentation se fait de la même manière que les molécules neutres, seulement il faut faire en compte la charge.

4) Formes mésomères ou limites

Cette notion a été introduite par Pauling, par définition il y a mésomérie quand plusieurs représentations de Lewis sont possibles pour la même molécule. L'exemple type est le benzène C_6H_6 , dans ce cas la structure réelle est intermédiaire entre toutes les écritures.

Autre exemple :

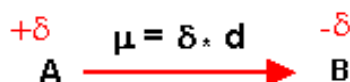


La notion de formes mésomères est beaucoup utilisée en chimie organique, pour faire apparaître les sites électrophile et nucléophile.

5) Moment dipolaire électrique

Il apparaît quand il y a une différence d'électronégativité entre les deux atomes formant la liaison. Ce moment traduit un déplacement du nuage électronique vers l'atome le plus électronégatif, ce qui crée une charge partielle δ et moment dipolaire μ sera le produit de cette charge par la distance interatomique d , il dirigé toujours vers l'atome le plus électronégatif.

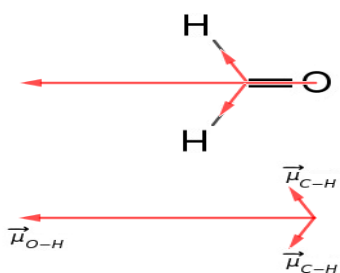
Soit la liaison : A-B



μ est exprimé en C.m (SI), ou en Debye (D), tel que : $1 \text{ D} = 3.33564 \times 10^{-30} \text{ C.m.}$

Pour une molécule polyatomique (ayant plusieurs liaisons), le moment dipolaire total est la somme géométrique des moments de toutes les liaisons.

Exemple ; soit la molécule du formaldéhyde CH_2O



III/ Géométrie des molécules et la théorie de la VSEPR

Le modèle de Lewis ne rend pas compte de la géométrie des molécules, plusieurs auteurs ont le modèle de la répulsion électrique des paires électroniques de valence ou VSEPR, et c'est Gillespie qui a mis les règles de cette théorie ou modèle.

Cette dernière stipule que la disposition des atomes environnant **X** (dans une molécule) liés à un atome central **A**, s'effectue en répartissant les paires électroniques de valence de façon à ce que les répulsions entre ces paires s'équilibrent mutuellement.

Dans ce modèle, a molécule s'écrit sous la forme **AX_mE_p** ; tel que :

A est l'atome central, X est l'atome lié directement à A, m étant leur nombre, E représente le ou les paires libres sur A et p est leur nombre. Et selon la valeur de (m+p) on détermine la géométrie de la molécule (voir tableau joint).

$n + p$	n	p	Type	Géométrie	Exemples
2	2	0	AX_2	linéaire	CO_2 ; NO_2^+ ; NNO ; OCS ; HCN ; $HgCl_2$; BeF_2 ; $Ag(NH_3)_2^+$.
3	3	0	AX_3	triangulaire	BCl_3 ; BF_3 ; NO_3^- ; CO_3^{2-} ; COF_2 ; SO_3 ; $COCl_2$; $AlCl_3$.
	2	1	AX_2E_1	coudée $\alpha \approx 120^\circ$	NO_2^- ; SO_2 ; $SnCl_2$; $NOCl$; O_3 ; NOF ; $NOBr$.
4	4	0	AX_4	tétraédrique	CH_4 ; $CHCl_3$; NH_4^+ ; SO_4^{2-} ; BeF_4^{2-} ; $POCl_3$; ClO_4^- ; SO_2Cl_2 .
	3	1	AX_3E_1	pyramide à base triangulaire	NH_3 ; H_3O^+ ; NF_3 ; PCl_3 ; PF_3 ; SO_3^{2-} ; XeO_3 ; ClO_3^- ; $SOCl_2$.
	2	2	AX_2E_2	coudée $\alpha \approx 109^\circ$	H_2O ; SCl_2 ; $O(CH_3)_2$; NH_2^- ; ClO_2^- .
5	5	0	AX_5	bipyramide à base triangulaire	PF_5 ; PCl_5 ; SOF_4 .
	4	1	AX_4E_1	tétraèdre déformé	SF_4 ; SeF_4 ; $TeCl_4$; XeO_2F_2 ; $IO_2F_2^-$; IF_4^+ .
	3	2	AX_3E_2	en forme de T	BrF_3 ; ClF_3 .
	2	3	AX_2E_3	linéaire	I_3^- ; XeF_2 ; ICl_2^- ; $BrICl^-$.
6	6	0	AX_6	octaèdre	SF_6 ; SeF_6 ; TeF_6 ; PF_6^- .
	5	1	AX_5E_1	pyramide à base carrée	BrF_5 ; SbF_5^{2-} ; IF_5 ; $XeOF_4$.
	4	2	AX_4E_2	plan carré	ICl_4^- ; XeF_4 ; BrF_4^- .

Le tableau suivant montre la relation directe entre la théorie de la VSEPR et l'hybridation.

VSEPR AX_mE_n	Hybridation	Géométrie
AX_2	sp	linéaire
AX_3	sp^2	trigonale plan
AX_4	sp^3	Tétraèdre
AX_5	sp^3d	Bipyramide trigonale
AX_6	sp^3d^2	octaèdre

IV/ Approximation de Born-Oppenheimer

1) L'hamiltonien moléculaire

L'hamilttonien d'une molécule N noyaux et n électrons renferme des termes électroniques et nucléaire, il s'écrit alors de la manière suivante :

Et qui peut s'écrire aussi comme :

$$H_{\text{molécule}} = H_{\text{électronique}} + H_{\text{nucléaire}}$$

- 2) Sachant que la masse des noyaux est beaucoup plus importante que celle des électrons (masse des noyaux au repos = 1836 fois celle des électrons), ce qui implique que le mouvement des noyaux va être plus lent par rapport à celui des électrons ; autrement dit que les électrons vont "voir" que les noyaux sont à peu près figés (fixes) alors que les noyaux vont voir un nuage électronique tournant autour d'eux ; par conséquent, la notion de l'indépendance des mouvements de ces particules est justifiée, et par suite la fonction d'onde totale s'écrit :

$$\Psi_{\text{molécule}}(\mathbf{r}_i, \mathbf{R}) = \psi_{\text{éle}}(\mathbf{r}_i) \cdot \psi_{\text{nucl}}(\mathbf{R})$$

Et on vérifie l'équation propre : $H_{\text{éle}} \cdot \psi_{\text{éle}} = E_{\text{éle}} \cdot \psi_{\text{éle}}$

- 3) L'approximation de Born-Oppenheimer appelée encore "adiabatique" est très importante, elle stipule que l'énergie totale d'une molécule est la somme de l'énergie électronique calculée (en supposant que les noyaux sont fixes) et de l'énergie de vibrations des noyaux ; soit :

$$E_{\text{molé}} = E_{\text{éle}} + T_{\text{noy}}$$

V/ Théorie de la combinaison linéaire de orbitales atomiques et notion des orbitales moléculaires

1) Principe :

Elle consiste à développer chaque orbitale moléculaire (O.M.) comme une combinaison linéaire des orbitale atomique (O.A.) des différents atomes d'où le sigle CLOA ou en anglais LCAO. Et on écrit :

Les O.A. prises en considération sont les O.A. de valence de chaque atome : c'est la base donc utilisée pour développer les combinaisons linéaires.

2) Calcul des énergies

Les fonctions d'ondes ψ_i sont des fonctions propres de l'hamiltonien électronique $H_{\text{éle}}$; et les énergies se calculent en utilisant le théorème des variations (déjà vu).

Les énergies moyennes sont calculées par l'expression classique connue :

Et les meilleures solutions sont obtenues en faisant varier E par rapport aux coefficients C_i et en l'égalisant à zéro, c-à-d :

On a :

De cette expression se dégage deux types d'intégrales :

- Les H_{ij}
- Les H_{ii}

En adoptant cette écriture, l'énergie E devient alors ;

A cette étape, on applique la méthode de variation et après dérivation ; on obtient un ensemble d'équation qui peut se mettre sous forme d'un déterminant :

Ce déterminant possède n solutions (soit n valeurs de E), qui permettent de dessiner le digramme d'énergie

Et chaque valeur de n fournie un jeu de coefficients C_i , qui permettent d'écrire la fonction d'onde ψ_i ; ils se calculent sur la base du déterminant séculaire de la manière suivante :

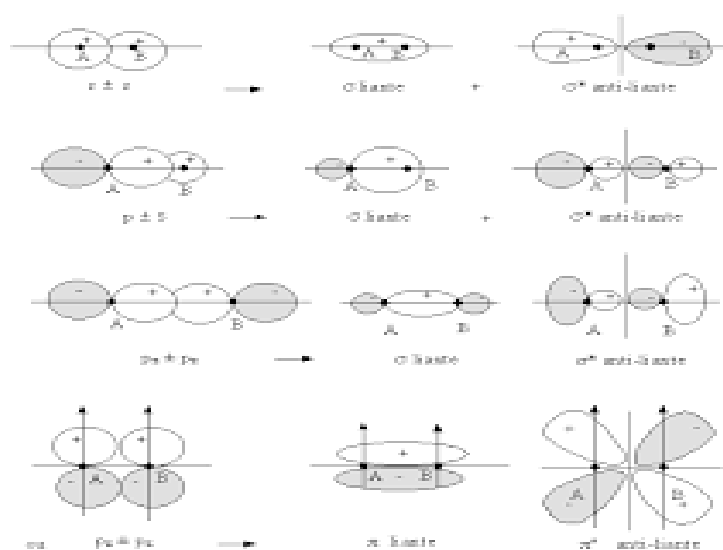
3) Signification des termes H_{ij} et S_{ij}

a) Les S_{ij} représentent les intégrales de recouvrement entre les O.A. i et j , avec

$$S_{ij} = \langle \varphi_i | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* \varphi_j dv \quad \text{et on a :} \quad 0 \leq S_{ij} \leq 1$$

- ✓ Si $S_{ij}=0$, cela signifie que les O.A. φ_i et φ_j sont orthogonales.
- ✓ Si $S_{ij}=1$, cela veut dire que les O.A. sont normalisées

Quelques illustrations



- b) Les H_{ij} représentent l'intégrale coulombienne, ou plus simplement l'énergie de la liaison entre les O.A. i et j : avec

$$H_{ij} = \langle \varphi_i | H | \varphi_j \rangle = \int \varphi_i^* H \varphi_j dv$$

H_{ij} peut aussi se calculer par l'expression suivante :

Si $i=j$; $H_{ii} = \langle \varphi_i | H | \varphi_i \rangle = \int \varphi_i^* H \varphi_i dv$; et c'est l'énergie de l'électron dans son O.A. isolée (avant liaison).

Remarque : les H_{ij} et H_{ii} sont des énergies, elles sont donc négatives.

4) Application à une molécule diatomique AB

Soit le cas le plus simple d'une molécule diatomique et homonucléaire (H_2 par exemple) A-B, chacun des atomes ramène une O.A. ; la base est donc constituée de deux O.A.

➤ Le déterminant séculaire s'écrit alors :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{matrix} S_{12}=S_{21}, S_{11}=S_{22}=1 \\ \text{et } H_{12}=H_{21} \text{ (hermiticité)} \end{matrix}$$

On obtient une équation du second degré ; ayant deux solutions notées E_1 ou E et E_2 ou E^* .

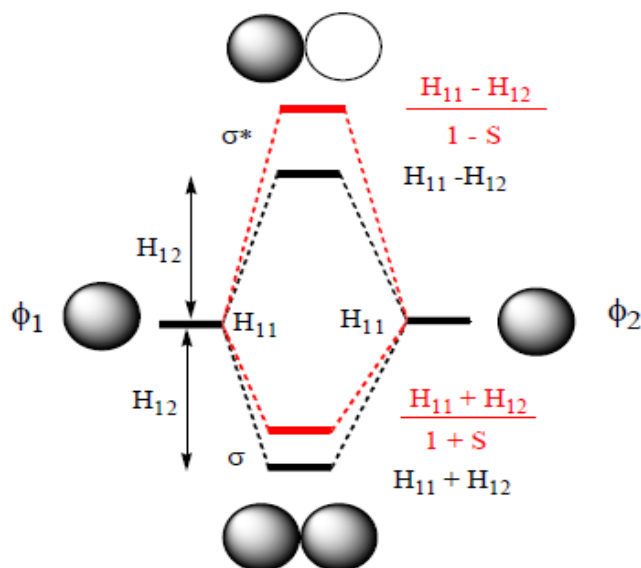
$$\begin{aligned} (H_{11}-E)^2 &= (H_{12}-ES_{12})^2 \implies \\ (H_{11}-E) &= \pm (H_{12}-ES_{12}) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E(1+S_{12}) &= H_{11}+H_{12} \rightarrow E = \frac{H_{11}+H_{12}}{1+S_{12}} \\ E(1-S_{12}) &= H_{11}-H_{12} \rightarrow E^* = \frac{H_{11}-H_{12}}{1-S_{12}} \end{aligned}$$

Par comparaison des deux valeurs : $E_1 > E_2$, dans ce cas E_1 est le niveau liant et E_2 sera donc l'antiliant.

Remarque : Les intégrales d'échange H_{ij} sont toujours négatives ; pour $S > 0$, on obtient deux solutions pour l'énergie: E ou $E_1 < H_{11}$ et E^* ou $E_2 > H_{11}$.

➤ Schématiquement ; le diagramme d'énergie sera :



5) Calcul des fonctions d'ondes

Les fonctions d'onde ψ_i sont déduites directement du déterminant séculaire, en multipliant celui-ci par le déterminant colonne des coefficients et en égalisant à 0, de la manière suivante :

$$\begin{aligned} c_1 (H_{11} - E) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) &= 0 \\ c_1 (H_{21} - ES_{21}) + c_2 (H_{22} - E) &= 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} S &= S_{12} && \rightarrow c_1 (H_{11} - E) + c_2 (H_{12} - ES) = 0 \\ H_{11} &= H_{22} && \rightarrow c_1 (H_{12} - ES) + c_2 (H_{11} - E) = 0 \\ H_{12} &= H_{21} \end{aligned}$$

Pour chaque valeur de E trouvée, ces deux équations permettent de trouver une relation entre C1 et C2, puis en ajoutant la condition de normalisation, on déduit numériquement leurs valeurs.

- Pour la solution d'énergie E1 ou E, On obtient immédiatement: **C1=C2**

En ajoutant la condition de normalisation :

- De la même manière, pour la solution d'énergie E2 ou E*, On obtient immédiatement **C1* = -C2***

Et la fonction d'onde sera alors :

Remarques : Les OM. doivent être orthogonales, c-à-d :

6) Exploitation du diagramme d'énergie

Plusieurs informations peuvent être tirées du diagramme d'énergie ; par exemple le calcul de l'écart énergétique ΔE entre les orbitales frontières ; sa valeur permet de prévoir les transitions possibles (UV, visible), la couleur des composés ; leur réactivité ; etc...

Remarque : le calcul du déterminant séculaire et la recherche de ses solutions pour les molécules importante est très difficile et nécessite toujours l'outil informatique, beaucoup de logiciel sont connus et donne de très bonne estimations et les résultats obtenus sont très satisfaisants. Parmi ces logiciels, on peut citer le Gaussian, Hyperchem avec ses variantes; ...

VI/ Principe de construction d'un diagramme d'Orbitales Moléculaire

- 1) On peut construire un diagramme d'O.M. de façon qualitative ; il suffit de suivre les étapes suivantes :
 - a- Déterminer la bases des orbitales atomiques qui est le nombre des O.A. de valence ramenées par les atomes de la molécule.
 - b- Etablir l'écriture de Lewis de la molécule.
 - c- Appliquer le principe de la théorie de LCAO, qui stipule que la combinaison ou le mélange de n O.A. donne n O.M.
 - d- Dresser sur un diagramme les niveaux énergétiques en respecter la force des liaisons $\sigma > \pi > n > \pi^* > \sigma^*$.
 - e- Remplir les niveaux par les électrons par ordre croissant d'énergie.
 - f- Vérifier toujours que le nombre de niveaux liants est égale au nombre de niveaux antiliants.
- 2) Quelques exemples :

Dresser le diagramme d'énergie des molécules suivantes ; H_2O , C_2H_4 et NH_3 .
A faire par les étudiants.

3) Construction des O.M.

Une orbitale moléculaire est obtenue par interaction des O.A. c-à-dire par recouvrement, ce facteur dépend de la nature des O.A. (s/p ou autre), de la distance entre les noyaux et de l'orientation des liaisons (géométrie).

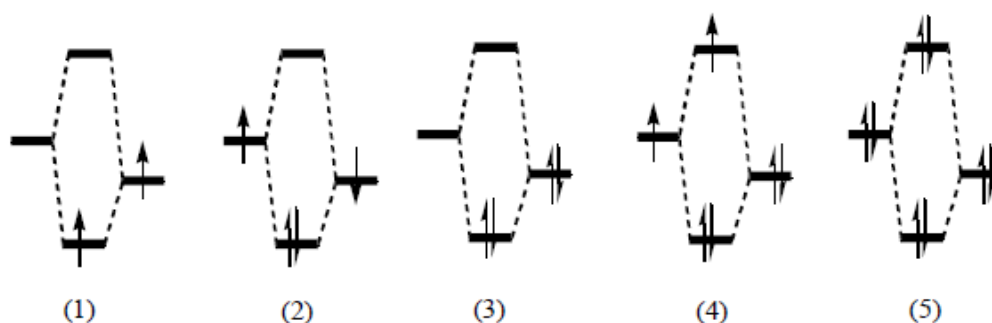
Un facteur très important intervient est la symétrie, la règle stipule que les O.A. de même symétrie interagissent et que l'interaction est d'autant plus forte quand ces dernières sont proches en énergie.

4) Interaction de deux orbitales : résumé et bilan énergétique

Si deux orbitales présentent un *recouvrement S non nul*, il existe une intégrale d'échange H_{12} non nulle et les deux orbitales interagissent pour donner deux nouvelles orbitales :

- la première est *liante*, d'énergie *inférieure au niveau initial H_{ii} le plus bas*.
- la seconde est *antiliante*, d'énergie *supérieure au niveau initial le plus haut*.

Le bilan énergétique de l'interaction dépend du nombre total d'électrons de ce système. Les divers cas possibles sont présentés ci-dessus :



- L'interaction à 1 électron (1) amène une stabilisation du système total, par abaissement de l'énergie de cet électron.
- L'interaction à 2 électrons (2) ou (3) est encore plus stabilisante puisque deux électrons sont stabilisés.
- L'interaction à 4 électrons (5) a un bilan nul au premier ordre. Mais elle est en fait déstabilisante.
- L'interaction à 3 (4) électrons a donc un bilan indécidable qualitativement. Elle est néanmoins presque toujours stabilisante.