

# Partie 3 Chapitre 2

## Construction des orbitales moléculaires.

### I / Les approx fondamentales

→ Born-Oppenheimer  $\{N + n \text{ particules}\} \rightarrow \Psi(N_i, m_i)$  ← coord du noyau  
 $m_e \ll m_p \Rightarrow p \text{ fixes} \Rightarrow \text{noyaux fixes} \rightarrow m_i \rightarrow \text{paramètres}$   
 $\Psi = \Psi(m_i) \times \Psi(N_i) \leftarrow \text{fixe}$  puis on  $\downarrow$  l'un des  $N_i$  plus aux  $N_i = S$  géométrie.

→ Approx orbitales :  $\mathcal{H}\Psi = E\Psi$  impossible à résoudre avec terme de répulsion  $e^{-1/r}$   
 On les néglige et  $\Psi(m_1, \dots) = \Phi(m_1)\Phi(m_2)\Phi(\dots)$   
 $\Psi \approx \text{prod orb mono elec}$

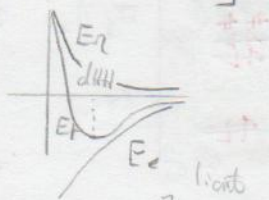
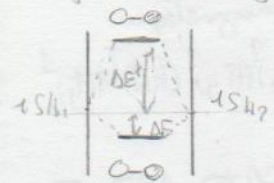
→ LCAO L'atome considéré ou centre indépendants  $\rightarrow$  voir ex  $H_2^+$   
 $\Phi$  seule la forme  $\Phi = \sum_{\text{atomes}} \sum_{\text{Orb}} C_{ij} \times \Psi_{ij}$  }  $\sum_{\infty} \Rightarrow$  Hyp = néglige OAO (faible amplitude dans la zone inter nucl)

### II / $\sigma$ ou $\pi$ par interaction de 2 OA de même nature

→ homonucléaire  $H_2$  LCAO  $\Phi = C_1 1s_{H1} + C_2 1s_{H2}$  avec  $C_1^2 = C_2^2$  i.e. (symétrique)  $\Rightarrow$  2OM  
 (m OA  $\Rightarrow$  m OM) pour les déterminer : propriété  $\Psi^2 = \text{max}$  (avec

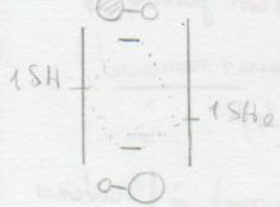
représentation schématisée : isodents  $\sigma$ - $\sigma$  lient  $\sigma$  ( $S = \iiint \psi_1 \psi_2 d\tau$ )

•  $n_{1j}$  des  $\sigma$  / des interact°  $\left[ \begin{array}{l} \mathcal{H}\Phi = E\Phi \\ \iint \psi_1 \psi_2 d\tau = E \end{array} \right]$   $\Phi^2 \mathcal{H}\Phi = E^2 \Phi$  est  
 $\Delta E < \Delta E^*$  •  $E$  total



→ hétéro nucléaire • LCAO ...

plus de raisonnement sur  $C_1$  et  $C_2$  2OA  $\Rightarrow$  2OM  $\uparrow$  lient  $\uparrow$  anti-lient  
 ⊕ L'OM la plus basse (C le plus) sur l'OA la plus proche en énergie (assemblage)



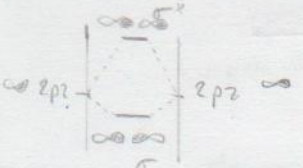
→ int. 2OA de même nature influence  $\Delta E$   
 $\Delta E = |\sum(CA_2) - E(CA_1)|$   $\Delta E$  et  $\Delta E^* \propto \frac{1}{\Delta E}$   
 plus les OA sont proches en énergie plus les interactions sont fortes.

Stat < S<sub>ax</sub>

### III / OM obtenus par interaction de 2 OA de nature $\neq$

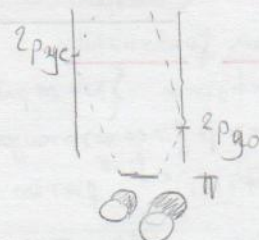
→ Reconnait axial / latéral interactions entre 2OA si  $S \neq 0$   
 car  $S = \iiint_{\text{esp}} \psi_1 \psi_2 d\tau$  Quel 2OA ont des propriétés de sym.  $\neq$  p/r à un plan de symétrie en commun,  $S = 0 \Rightarrow$   $\Phi$  interact°  
 Rec. axial  $\sim$  OM  $\sigma$  :  $\Phi$  variation notation autour de axe inter nucl  $\rightarrow$  OA dispos selon lui  
 Rec. latéral  $\sim$  OM  $\pi$  varie périod° et OA développés sur des axes  $\neq$ .

→ Diagramme des O.M.  $\sigma^* \sigma$



$$\Delta E \propto \frac{S^2}{\Delta E}$$

$\pi^*$

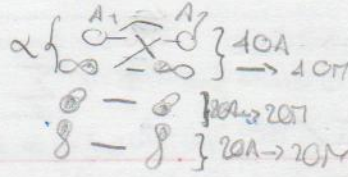


→ Const. des O.M. de  $1^2$ ,  $1 \in 2^e$  période.

analyse: A:  $1s^2 2p^x 2p^y$  → 8OA de valence ⇒ 8O.M.

$$\Phi = C_1 2S_{A1} + C_2 2P_{x1} + \dots + C'_1 2S_{A2} + \dots$$

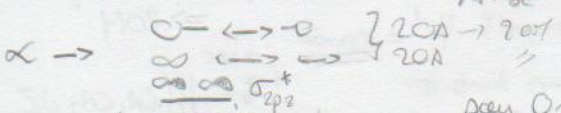
① Seuls les OA de même symétrie peuvent interagir



• diag non couplés. ②  $S: E(2s) \ll E(2p)$ , ⇒ int négligeable

C'est le cas pour

LiBe BCNPFNe



pour  $O_2$ : 6 et 6 = 12  $\sigma$

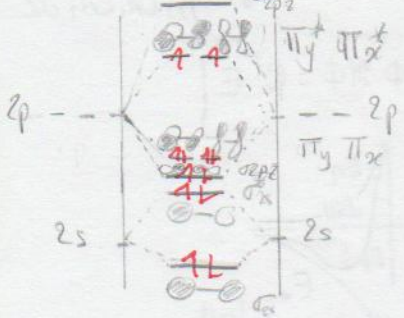
$\sum m_s \neq 0 \Rightarrow$  paramagnétique

$$O_2: (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_{pz})^2 (\pi_{xx})^2 (\pi_{yy})^2 (\pi_{ox})^1 (\pi_{oy})^1$$

• Diag couplés  $1p^2 N^2$

$$E(2s) \ll E(2p) \quad 4OA \Rightarrow 4O.M. \sigma$$

Chaque  $\sigma$  reliée p/ permittées au 4OA.



• indice de liaison  $i = \frac{n_e(\text{liant}) - n_e(\text{antiliant})}{2}$

$i \uparrow \Rightarrow$  liaison forte  $\Leftrightarrow E \uparrow \Rightarrow$  covalent  $\Rightarrow$  liaison faible  $\downarrow$

→ autres s réfère et se ven exemple HF et CO (Cours monovalent).

(annexe 1)

Caractères liant/ml/al

l = densité électrons interval.  $al = 7p$

ml = répartition équilibrée obs int et ext. ⇒ se met à l'évidence exp peu formation d'ion ( $i$  de liaison)

→ Energie des OA = Valeur complément.

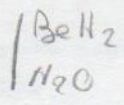
IV Construction des OM par la méthode des fragments.

→ LCAO : modélise aux molécules B.

⇒ Méthode des fragments → décomposer de la molécule cible en 2 fragments (sans syst) dont on sait construire les OM.

→ combine ces fragments } règle des symétries et des énergies.

Exemples à faire sur annexe 1/2

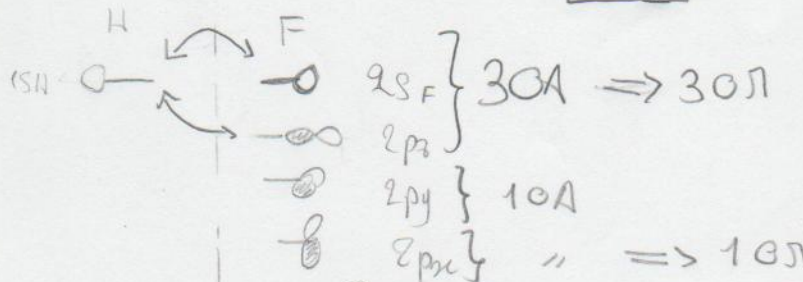
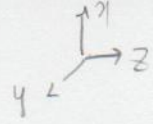


ON Repetition du cours

Exemple de NF:

H  $1s'$   
F  $1s' 2s' 2p5$

$1s_H$   
 $2s_F 2p_{zF} 2p_{xF} 2p_{yF}$



$SOA \Rightarrow \underline{\underline{SO\pi}}$   
 $\underline{\underline{SO\pi}} \leftarrow \uparrow \text{ok}$

$\chi(F) > \chi(H)$

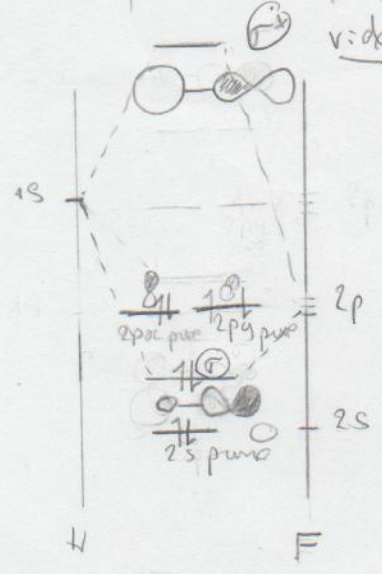
Enrgies  $\begin{cases} 2s(F) \sim -40 \text{ eV} \\ 2p_z(F) \sim -18,6 \text{ eV} \\ 1s(H) \sim -13,6 \text{ eV} \end{cases}$

\* int  $1s / 2s$  négligeable

$2p_z(F) \xrightarrow{1s(H)} 20\pi$   $\sigma$  et  $\sigma^*$

$m_e = 1 + 7 = 8 \rightarrow 4d$

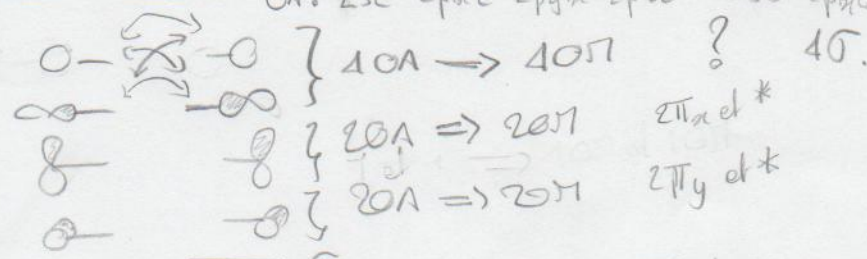
$\boxed{N = \bar{E}}$



Exemple de CO:

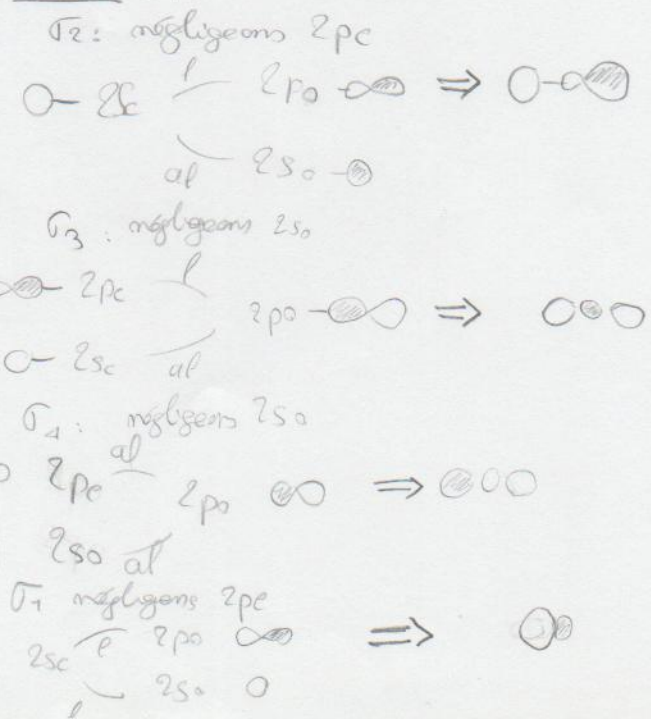
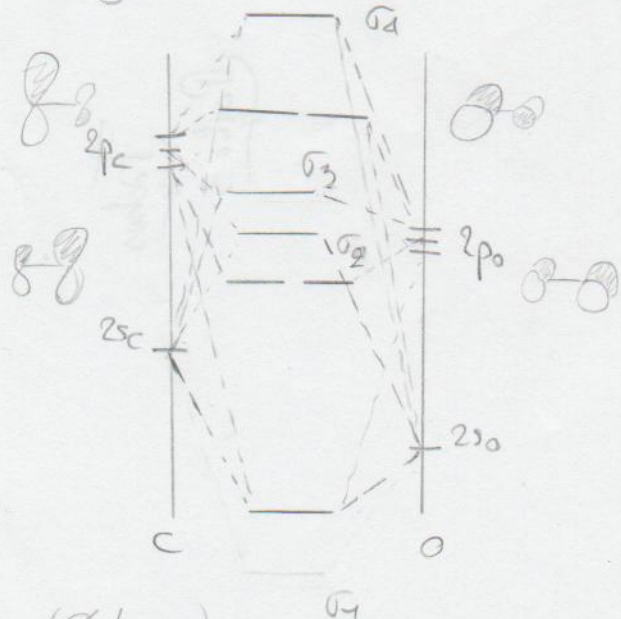
C  $1s' 2s' 2p^2$   
O  $1s' 2s' 2p^4$

$2s_C 2p_{xC} 2p_{yC} 2p_{zC}$   $2s_O 2p_{xO} 2p_{yO} 2p_{zO}$   $\rightarrow \underline{\underline{SO\pi}}$



$\chi(O) > \chi(C)$   
 $\epsilon(O) < \epsilon(C)$

Int  $\approx 30A$



(X bonne échelle)