Chapitre XV : Théorie des Orbitales Moléculaires appliquée aux molécules diatomiques homonucléaires

Plan *(Cliquer sur le titre pour accéder au paragraphe)*

* *

I- Edifice moléculaire : Molécule diatomique 2
1- Approximations 2
a- Approximation de Born-Oppenheimer 2
b- Approximation orbitalaire 3
c- Approximation CLOA 3
II- Construction et remplissage du diagramme des O.M. 5
1- Construction du diagramme 5
2- Remplissage 5
3- Exemples de diagrammes 6
a- Diagramme de H_2 6
b- Diagramme non corrélé : exemple de O_2 6
c- Diagramme corrélé : exemple de N_2 7

* *

 © EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

Comprendre le lien chimique, c'est comprendre les propriétés physiques des molécules et surtout leur réactivité. Pour cela, la théorie de Lewis est pratique dans la mesure où elle donne très rapidement une image d'une molécule, mais aussi parce qu'à l'aide d'arguments simples, elle interprète et prévoit la réactivité des molécules. Elle est énormément utilisée en chimie organique pour l'écriture de mécanisme réactionnel.

Cette théorie a cependant des insuffisances. Elle ne peut interpréter certaines propriétés physiques telles que le paramagnétisme du dioxygène, la formation de l'ion carbure C_2^{2-}, la dimérisation de l'ion Hg^+ en Hg_2^{2+}. Certaines réactions telles que la réaction de Diels et Alder seront interpréter à partir d'une descriptions quantique de la liaison chimique à travers la description du système électronique π (théorie de Hückel).

D'où la nécessité de décrire autrement la liaison chimique, notamment la liaison covalente. C'est l'objet de la théorie des Orbitales Moléculaires appliquées aux molécules diatomiques homonucléaires dans le cadre du programme.

I- Edifice moléculaire : Molécule diatomique

1- Approximations

a- Approximation de Born-Oppenheimer

On suppose que les noyaux sont immobiles : la fonction d'onde moléculaire, fonction qui dépend des coordonnées de l'espace des noyaux et des électrons se met sous la forme d'un produit, la fonction d'onde nucléaire (ne dépendant que des coordonnées de l'espace des deux atomes) et la fonction d'onde électronique (ne dépendant que des coordonnées des i électrons) :

$$\Psi\left(\vec{r}_{N1},\vec{r}_{N2},\vec{r}_{e1},\vec{r}_{e2},....,\vec{r}_{e1_n}\right) = \Psi_{\text{nucléaire}}\left(\vec{r}_{N1},\vec{r}_{N2}\right)\cdot\Psi_{\text{électronique}}\left(\vec{r}_{e1},\vec{r}_{e2},....,\vec{r}_{en}\right)$$

Cela signifie que la position des noyaux est donc indépendantes celle des électrons. L'étude porte sur la détermination de cette dernière fonction d'onde électronique. La fonction d'onde

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.

nucléaire est constante, on peut cependant étudier sa variation en fonction de la distance internucléaire.

b- Approximation orbitalaire

Les répulsions électroniques sont moyennées dans le cadre de cette approximation. La fonction d'onde électronique se met alors sous forme d'un produit de fonctions d'onde monoélectronique (ne dépendant que des coordonnées d'un seul électron), appelée ***Orbitale Moléculaire*** :

$$\Psi_{\text{électronique}}\left(\vec{r}_{e1}, \vec{r}_{e2}, \ldots, \vec{r}_{1n}\right) \approx \prod_{j=1}^{n} X\left(\vec{r}_{ej}\right)$$

avec $X\left(\vec{r}_{ej}\right)$ fonction d'onde monoélectronique, appelée ***Orbitale Moléculaire***

Cela signifie en terme de probabilité que les probabilité sont indépendantes donc que les positions des électrons sont indépendantes les unes des autres.

c- Approximation CLOA

Dans le cadre des cette approximation, on ne s'intéresse qu'aux OM occupées par des électrons de valence, car les électrons de cœur ne sont pas affectés par la formation des liens. Leur O.M. ressemble fortement à leur O.A.

Une O.M. est alors combinaison linéaire d'O.A. Le choix des O.A. entrant dans cette combinaison est primordial :

$$X\left(\vec{r}_{ej}\right) = \sum_{i} c_i \cdot \alpha_i$$

avec c_i coefficient réel et α_i ***Orbitale Atomique***

- ***seules des O.A. d'énergie voisine interagissent et entrent donc dans cette combinaison ;***
- ***seules des O.A. de même symétrie interagissent et entrent donc dans cette combinaison (leur intégrale de recouvrement est non nulle car O.A. de même symétrie).***
- ***la combinaison deux O.A. conduit à deux O.M., une de basse énergie liante (densité électronique entre les noyaux non nulle) et une anti-liante, de plus haute énergie et présentant un plan nodal entre les deux noyaux.***

© EduKlub S.A.
Tous droits de l'auteur des œuvres réservés. Sauf autorisation, la reproduction ainsi que toute utilisation des œuvres autre que la consultation individuelle et privée sont interdites.

Extrait gratuit de document, le document original comporte 8 pages.