REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE.
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE.

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI, TIZI-OUZOU
FACULTE DES SCIENCES
DEPARTEMENT DE CHIMIE

Polycopié de travaux dirigés du module

Chimie quantique II

Présenté par :

M^{me} BAKHOUCHE Kahina

Année 2021/2022

Avant propos :

Ce présent polycopié de travaux dirigés 'TD' est dédié particulièrement aux étudiants de chimie ($3^{ème}$ année chimie fondamentale) mais également à tous ceux qui sont concernés ou intéressés par la chimie quantique.

Chaque chapitre est précède d'un rappel de cours et recueil d'exercice types avec des réponses, pour servir de guide dans la résolution des autres problèmes. Un des objectifs des séances de travaux dirigés est de familiariser avec le formalisme mathématique de la mécanique quantique et de connecter ce dernier à des notions chimiques.

Ce travail est devisé en 5 chapitres:

- Le chapitre 1 traite des exercices sur la résolution de l'équation de Schrödinger (Hamiltonien, potentiel…).
- Le chapitre 2 se rapporte à l'interaction des orbitales atomiques.
- Le chapitre 3 concerne la méthode de Hückel simple et Hückel étendue.
- Le chapitre 4 est dédié aux éléments de la théorie quantique de la réactivité chimique.
- Le dernier chapitre est réservé aux exercices sur les interactions orbitalaires des complexes organométalliques.

Sommaire

Chapitre 1: **Approximations de base (Rappel)**

Il existe de nombreuses méthodes qui permettent de déterminer l'énergie électronique et la structure électronique d'une molécule. La plupart de celles qui sont utilisées actuellement s'inscrivent dans deux cadres théoriques différents : le cadre "WFT" (Wave Function Theory) pour lequel l'énergie électronique et la structure électronique sont obtenues à partir la fonction d'onde et le cadre "DFT" où celles-ci sont obtenues à partir de la densité électronique.

La mécanique quantique stipule que l'énergie totale E_{tot} d'une molécule dans un état stationnaire est donnée par l'équation de Schrödinger [1] suivante :

$$\hat{H}_{mol}\psi_{mol} = E_{tot}\psi_{mol} \tag{1}$$

où Ψ_{mol} est la fonction d'onde moléculaire qui dépend de manière générale des vecteurs positions et du spin de chaque particule (noyaux et électrons), et $\hat{H}_{mol}$ est l'opérateur énergie totale aussi appelé "hamiltonien moléculaire" et en fait c'est une somme d'opérateurs énergie qui apportent chacun une contribution particulière à l'énergie totale E_{tot} de la molécule. Cette somme est donnée dans l'équation suivante :

$$\hat{H}_{mol} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn} \tag{2}$$

où $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_n$ sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des N électrons et des n noyaux, $\hat{V}_{ee}$ et $\hat{V}_{nn}$ sont respectivement les opérateurs énergie de répulsion électrostatique inter-électronique et inter-nucléaireet, $\hat{V}_{ne}$ est l'opérateur énergie d'attraction électrostatique noyaux-électrons.

$$\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N}(-\tfrac{1}{2}\Delta_{ri}) \tag{3}$$

$$\hat{T}_n = \sum_{\alpha=1}^{n}(-\tfrac{1}{2}\Delta_{r_\alpha}) \tag{4}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|} \tag{5}$$

avec $|r_i - r_j|$ la distance entre les électrons i et j.

$$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \tag{6}$$

avec $|r_i - r_\alpha|$ la distance entre l'électrons i et le noyau α.

$$\hat{V}_{nn} = \sum_{\alpha=1}^{n-1}\sum_{\beta=\alpha+1}^{n}\frac{Z_\alpha Z_\beta}{|r_\alpha - r_\beta|} \tag{7}$$

avec Z_α et Z_β, les numéros atomiques respectifs associés aux noyaux α et β, et $|r_\alpha - r_\beta|$est la distance entre ces deux noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger pour une molécule est extrêmement complexe car les positions des particules dans une configuration quelconque ne sont pas indépendantes les unes des autres. Cette corrélation est liée au fait que les particules sont toutes en interaction électrostatique. De plus, il existe une corrélation supplémentaire entre les électrons de même spin du fait du principe d'exclusion de Pauli (interaction d'échange). Le problème que pose la corrélation est la difficulté à trouver une expression pour la fonction d'onde moléculaire. Deux approximations ont permis de simplifier considérablement ce problème : l'approximation Born-Oppenheimer [2] et l'approximation orbitalaire. Ces deux approximations sont à l'origine des premiers calculs de structure électronique.

Approximation Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer considère que les noyaux restent fixes pendant un mouvement électronique. En effet, l'échelle de temps caractéristique d'un changement d'état électronique est de l'ordre de 10^{-15} s ce qui est bien plus petit que l'échelle de temps qui caractérise le mouvement des noyaux (10^{-13} s), par conséquent, on peut écrire la fonction d'onde moléculaire ψ_{mol} comme le produit d'une fonction d'onde nucléaire ψ_{nucl} et d'une fonction d'onde électronique $\Psi_{élec}$, soit $\psi_{mol} = \psi_{élec} \cdot \psi_{nucl}$.

Dans ce cadre, il est possible de définir un opérateur hamiltonien électronique $\hat{H}_{élec}$ qui est la somme des opérateurs énergie $\hat{T}_e$, $\hat{V}_{ee}$, et $\hat{V}_{ne}$ (Eq 2), $\hat{V}_{nn}$ devient donc une constante. L'expression de $\hat{H}_{élec}$ est donnée par l'équation suivante:

$$\hat{H}_{élec} = \sum_{i=1}^{N}\left(-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2\right) + \sum_{i=1}^{N-1}\sum_{j=i+1}^{N}\frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|} \tag{8}$$

Il est par la suite possible d'écrire l'équation de Schrödinger électronique comme suit:

$$\hat{H}_{élec}\psi_{élec} = E_{élec}\psi_{élec} \tag{9}$$

La résolution de cette équation (9) est encore complexe parce que les mouvements des électrons dépendent les uns des autres.

Approximation orbitalaire

Elle permet de simplifier la résolution de l'équation (Eq 9) en écrivant la fonction d'onde de ce système Ψ à plusieurs électrons comme étant le produit de fonctions d'onde à un électron $\emptyset_i(\mathrm{r})$, soit:

$$\Psi(r_1, r_1, \ldots, r_1) \approx \emptyset_1(r_1)\emptyset_2(r_2)\ldots\emptyset_N(r_N) \tag{10}$$

Cette fonction d'onde dite de Hartree [3] ne respecte pas le principe d'exclusion de Pauli qui stipule que la fonction d'onde doit être antisymétrique vis-à-vis de l'échange de deux électrons (fermions). Slater [4] a proposé d'écrire cette fonction d'onde électronique sous la forme d'un déterminant construit à l'aide de fonctions d'onde mono-électroniques $\emptyset_i(\mathrm{r})$. Pour un système à couches fermées (pas d'électron célibataire) de N électrons, la fonction d'onde s'écrit alors comme ci-dessous:

$$\Psi = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{bmatrix} \emptyset_1(r_1) & \cdots & \emptyset_N(r_1) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \emptyset_1(r_N) & \cdots & \emptyset_N(r_N) \end{bmatrix} \tag{11}$$

Un déterminant de Slater respecte le principe de Pauli dans sa forme généralisée qui précise que les fermions identiques ne doivent pas avoir le même jeu de nombres quantiques (n, l, m, m_s).

La solution du problème électronique peut alors être obtenue par les méthodes qui utilisent la fonction d'onde (Eq 11) pour résoudre l'équation de Schrödinger (Eq 9). Citons par exemple les méthodes HF (Hartree-Fock) et les méthodes post-HF [5]. Cependant, le coût en temps de calcul de ces méthodes est trop grand, et donc elles sont souvent appliquées à des systèmes de petite taille tels que les systèmes diatomiques.

Méthode LCAO

C'est la méthode 'Linear Combinaison Atomic Orbital', dans ce cas l'orbitale moléculaire OM 'ϕ' est une combinaison linéaire des orbitales atomiques OA (φ_1, φ_2, φ_3, …φ_n).

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^{n} C_{ki} \varphi_i \qquad n \to \infty \tag{12}$$

Φ_k : une OM numéro k,

C_{ki} : les coefficients,

φ_i : une OA numéro i.

Références

[1] E. Schrödinger, Ann. Phys. 79 (1926) 361.

[2] M. Born, J.R. Oppenheimer, Ann. Phys. 84 (1927) 457.

[3] D.R. Hartree, Proc. Cambridge Philos. 24 (1928) 89.

[4] J.C. Slater, Phys. Rev. 34(1929) 1293.

[5] A. Szabo, N.S. Ostlund, Modern Quantum Chemistry:Introduction to advanced electronic structure theory. Dover Publications Inc., New York, 1996.

Exercices

Exercice 1

L'équation de Schrödinger pour l'atome d'hydrogène sera écrite en faisant l'approximation que le noyau (dont la masse est 1836 fois celle de l'électron) constitue le centre de gravité du système où il est immobile, ce qui revient à négliger son énergie cinétique.

a) L'énergie cinétique de l'atome se réduit donc à celle de l'électron; donner son expression associée.

b) Ecrire l'énergie potentielle de l'atome, de nature purement électrostatique en fonction de la distance r de l'électron au noyau.

c) Donner l'équation de Schrödinger, en coordonnées cartésiennes.

Solution

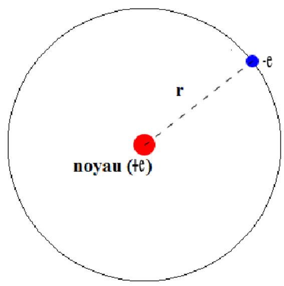
a) **L'énergie cinétique,** $E_C = \hat{T}_e = \sum_{i=1}^{N}(-\frac{1}{2}\Delta_{r_i})$

Dont Δ est laplacien qui donne les coordonnées de l'électron.

Pour un atome d'hydrogène nous avons un noyau et un seul électron,

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\Delta_{e_1^-}$, $\Delta_{e_1^-} = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$

$\hat{T}_e = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)$



b) L'énergie potentielle de l'atome est:

$\hat{V}_{ne} = -\sum_{i=1}^{N}\sum_{\alpha=1}^{n}\frac{Z_\alpha}{|r_i - r_\alpha|}$, $\hat{V}_{ne} = -\frac{Z_H}{r}$ / $Z_H = 1$

$\hat{V}_{ne} = -\frac{1}{r}$

c) L'équation de Schrödinger est donc:

$\hat{H}\ \Psi(x,y,z) = E\ \Psi(x,y,z)$

$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{T}_n + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne} + \hat{V}_{nn}$

$\hat{T}_n = 0$, car ils ont dit le noyau est immobile cela veut dire qu'il est fixe et donc sa vitesse est nulle (approximation de Born-Oppenheimer). $\hat{V}_{nn}$ est la partie nucléaire on la considère une constante.

$\hat{V}_{ee} = 0$, car il y'a un seul électron donc pas d'interaction électron-électron.

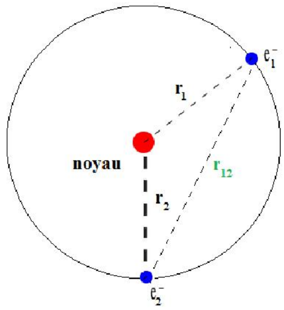
$[-\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}\right) - \frac{1}{r}]\ \Psi(x,y,z) = E\ \Psi(x,y,z)$

Exercice 2

Ecrire l'hamiltonien de ces particules:

He, H_2, H_3^+, H_2^+, Be^{3+}, Li+, Li^{2+}

Solution



- ${}^4_2He$

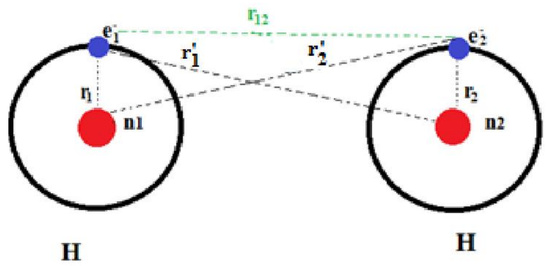
$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$$

$$= \hat{T}_{e_1^-} + \hat{T}_{e_2^-} + \hat{V}_{e_1^- n} + \hat{V}_{e_2^- n} + \hat{V}_{e_1^- e_2^-}$$

$$= -\frac{1}{2}\,\Delta_{e_1^-} - \frac{1}{2}\,\Delta_{e_2^-} - \frac{Z_{He}}{r_1} - \frac{Z_{He}}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {y_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {z_1}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {y_2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {z_2}^2}\right) - \frac{2}{r_1} - \frac{2}{r_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

- H_2



$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{ne}$$

$$= \hat{T}_{e_1^-} + \hat{T}_{e_2^-} + \hat{V}_{e_1^- n_1} + \hat{V}_{e_2^- n_2} + \hat{V}_{e_1^- n_2} + \hat{V}_{e_2^- n_1} + \hat{V}_{e_1^- e_2^-}$$

$$= -\frac{1}{2}\,\Delta_{e_1^-} - \frac{1}{2}\,\Delta_{e_2^-} - \frac{Z_H}{r_1} - \frac{Z_H}{r_2} - \frac{Z_H}{r'_1} - \frac{Z_H}{r'_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

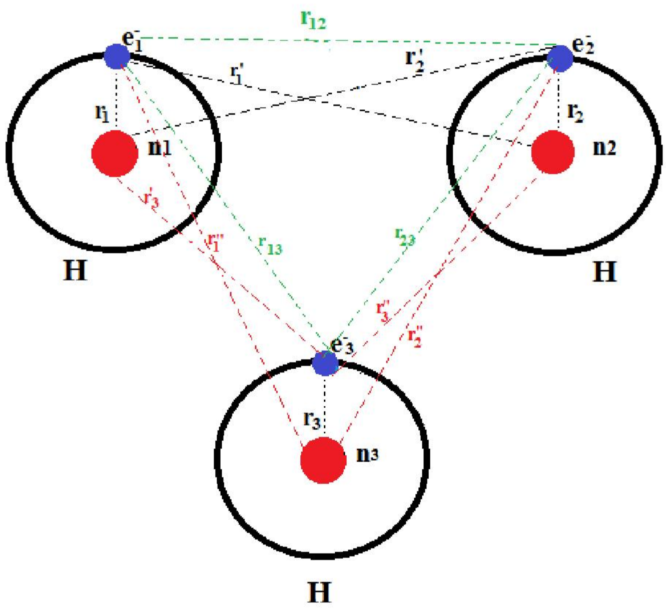
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {y_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {z_1}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {y_2}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {z_2}^2}\right) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r'_1} - \frac{1}{r'_2} + \frac{1}{r_{12}}$$

- H_2^+

$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{V}_{e_1^- n_1} + \hat{V}_{e_1^- n_2}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {y_1}^2} + \frac{\partial^2}{\partial {z_1}^2}\right) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r'_1}$$

-H_3



$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{T}_{e_2^-} + \hat{T}_{e_3^-} + \hat{V}_{e_1^- n_1} + \hat{V}_{e_2^- n_2} + \hat{V}_{e_3^- n_3} + \hat{V}_{e_1^- n_2} + \hat{V}_{e_1^- n_3} + \hat{V}_{e_2^- n_1} + \hat{V}_{e_2^- n_3} + \hat{V}_{e_3^- n_1} + \hat{V}_{e_3^- n_2} + \hat{V}_{e_1^- e_2^-} + \hat{V}_{e_1^- e_3^-} + \hat{V}_{e_2^- e_3^-}$$

$$= -\frac{1}{2}\,\Delta_{e_1^-} - \frac{1}{2}\,\Delta_{e_2^-} - \frac{1}{2}\,\Delta_{e_3^-} - \frac{Z_H}{r_1} - \frac{Z_H}{r_2} - \frac{Z_H}{r_3} - \frac{Z_H}{r'_1} - \frac{Z_H}{r''_1} - \frac{Z_H}{r'_2} - \frac{Z_H}{r''_2} - \frac{Z_H}{r'_3} - \frac{Z_H}{r''_3} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1{}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2{}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_3{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_3{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_3{}^2}\right) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} - \frac{1}{r_1'} - \frac{1}{r_1''} - \frac{1}{r_2'} - \frac{1}{r_2''} - \frac{1}{r_3'} - \frac{1}{r_3''} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

-$H_3{}^+$

$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{T}_{e_2^-} + \hat{V}_{e_1^- n_1} + \hat{V}_{e_2^- n_2} + \hat{V}_{e_1^- n_2} + \hat{V}_{e_1^- n_3} + \hat{V}_{e_2^- n_1} + \hat{V}_{e_2^- n_3} + \hat{V}_{e_1^- e_2^-}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1{}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2{}^2}\right) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_1'} - \frac{1}{r_1''} - \frac{1}{r_2'} - \frac{1}{r_2''} + \frac{1}{r_{12}}$$

-$H_3{}^{+2}$

$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{V}_{e_1^- n_1} + \hat{V}_{e_1^- n_2} + \hat{V}_{e_1^- n_3}$$

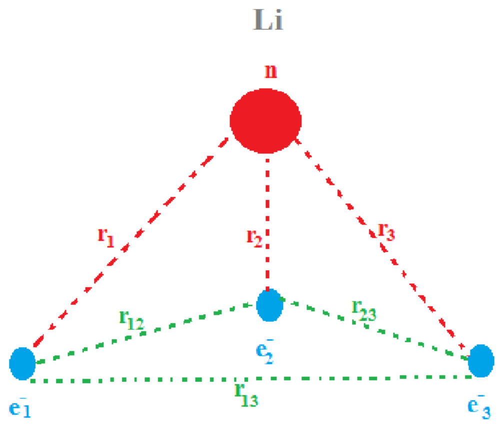
$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1{}^2}\right) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_1'} - \frac{1}{r_1''}$$

- **$_4Be^{3+}$**, c'est l'atome de béryllium Be (Z=4) qui a perdu 3 électrons.

$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{V}_{e_1^- n}$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_{e_1^-} - \frac{Z_{Be}}{r_1}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1{}^2}\right) - \frac{4}{r_1}$$



- **$_3Li$**

$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{T}_{e_2^-} + \hat{T}_{e_3^-} + \hat{V}_{e_1^- n} + \hat{V}_{e_2^- n} + \hat{V}_{e_3^- n} + \hat{V}_{e_1^- e_2^-} + \hat{V}_{e_1^- e_3^-} + \hat{V}_{e_2^- e_3^-}$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_{e_1^-} - \frac{1}{2}\Delta_{e_2^-} - \frac{1}{2}\Delta_{e_3^-} - \frac{Z_{Li}}{r_1} - \frac{Z_{Li}}{r_2} - \frac{Z_{Li}}{r_3} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_1{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_1{}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_2{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_2{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_2{}^2}\right) - \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x_3{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial y_3{}^2} + \frac{\partial^2}{\partial z_3{}^2}\right) - \frac{1}{r_1} - \frac{1}{r_2} - \frac{1}{r_3} + \frac{1}{r_{12}} + \frac{1}{r_{13}} + \frac{1}{r_{23}}$$

- **$_3Li^{+2}$**

$$\hat{H} = \hat{T}_{e_1^-} + \hat{V}_{e_1^- n}$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_{e_1^-} - \frac{Z_{Li}}{r_1}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial {x_1}^2}+\frac{\partial^2}{\partial {y_1}^2}+\frac{\partial^2}{\partial {z_1}^2}\right)-\frac{3}{r_1}$$

Exercice 3

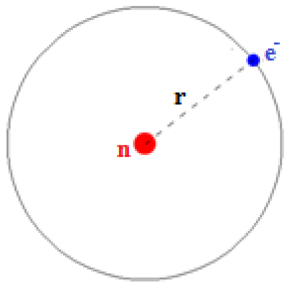
Le tritium ^3H est un isotope de l'hydrogène. Son noyau est radioactif et se transforme par désintégration β en un noyau d'hélium ^3He. La réaction élémentaire est: $^3H \rightarrow {}^3He^+ + e^- + \bar{\nu}$ où $\bar{\nu}$ désigne un antineutrino, qui ne joue aucun rôle dans la suite. L'électron issu du noyau a une énergie élevée (de l'ordre de 15 keV). Dans l'atome ionisé He^+ résiduel, l'´etat initial de l'unique électron est quasiment identique à la fonction d'onde de l'état fondamental du tritium.

- Pour cet électron atomique, écrire son Hamiltonien $\hat{H}_i$ avant la désintégration, et son Hamiltonien $\hat{H}_f$ après la désintégration.

Solution

Le tritium est l'isotope de l'hydrogène dont le numéro atomique Z=1. Son nombre de masse est égal à 3, son noyau atomique compte 1 proton et 2 neutrons.

- Le Hamiltonien $\hat{H}_i$ avant la désintégration $({}^3_1H)$ est celui d'un électron (1 électron) dans le champ coulombien d'un proton (1 proton):



$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_{e^-} - \frac{Z_H}{r}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{1}{r}$$

- Après la désintégration du noyau, l'électron est face à un noyau d'Hélium $^3He^+$, d'où :

$$\hat{H} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ne}$$

$$= -\frac{1}{2}\Delta_{e^-} - \frac{Z_{He}}{r}$$

$$\hat{H} = -\frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2}{\partial x^2}+\frac{\partial^2}{\partial y^2}+\frac{\partial^2}{\partial z^2}\right)-\frac{2}{r}$$

Chapitre 2: Structure électronique des molécules : Approche qualitative

Les OM (Φ_k) est une combinaison linéaire des OA (φ_i).

$$\Phi_k = \sum_{i=1}^{n} C_{ki}\varphi_i$$

Pour deux atomes A1, A2:

$$\emptyset = c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2$$

L'énergie de l'OM :

$$\xi = \frac{< \emptyset/\hat{H}/\emptyset >}{< \emptyset/\emptyset >}$$

$< \emptyset/\hat{H}/\emptyset > = < c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2/\hat{H}\ /c_1\varphi_1 + c_2\varphi_2 >$

$\quad = c_1^2 < \varphi_1/\hat{H}\ /\varphi_1 > + c_1c_2 < \varphi_1/\hat{H}\ /\varphi_2 > + c_2c_1 < \varphi_2/\hat{H}\ /\varphi_1 > + c_2^2 < \varphi_2/\hat{H}\ /\varphi_2 >$

$< \varphi_1/\hat{H}\ /\varphi_2 > = < \varphi_2/\hat{H}\ /\varphi_1 >$, $\hat{H}$ est hermétique.

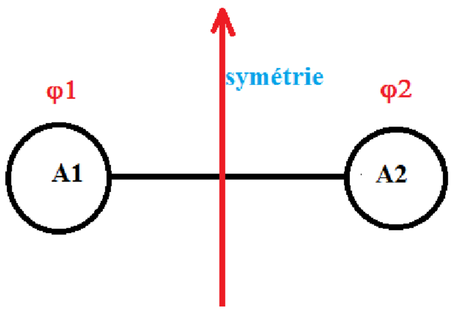
$H_{11} = < \varphi_1/\hat{H}\ /\varphi_1 >$, $H_{22} = < \varphi_2/\hat{H}\ /\varphi_2 >$, $H_{12} = < \varphi_1/\hat{H}\ /\varphi_2 >$

$\boldsymbol{< \emptyset/\hat{H}/\emptyset > = c_1^2H_{11} + 2c_1c_2H_{12} + c_2^2H_{22}}$

$\boldsymbol{< \emptyset/\emptyset > = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S}$

S : recouvrement des OA $< \varphi_1/\varphi_2 >$.

Si il y'a un axe de symétrie :



-Selon la symétrie : $c_1=c_2$

$\emptyset_1 = c_1(\varphi_1 + \varphi_2)$ → OM liante, c'est une zone de recouvrement entre les deux noyaux ; qui correspond à la création d'une liaison chimique, un électron occupant l'OM $\emptyset_1$ aura donc une grande probabilité de se trouver entre les deux noyaux.

-Antisymétrie : $c_1=-c_2$

$\emptyset_2 = c_1(\varphi_1 - \varphi_2)$ → OM antiliante, cette orbitale montre qu'un électron occupant l'OM $\emptyset_2$ a une très faible probabilité de se trouver entre les deux noyaux et donc de les lier.

Pour déterminer c_1 on utilise la condition de normalisation de ϕ

$\boldsymbol{< \emptyset/\emptyset > = c_1^2 + c_2^2 + 2c_1c_2S = 1}$

-Selon la symétrie :

$< \emptyset_1/\emptyset_1 > = 2c_1^2 + 2c_1^2S = 1 \rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}$

$\emptyset_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(\varphi_1 + \varphi_2)$

-Antisymétrie :

$$< \emptyset_2 / \emptyset_2 > = 2c_1^2 - 2c_1^2 S = 1 \rightarrow c_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}$$

$$\emptyset_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

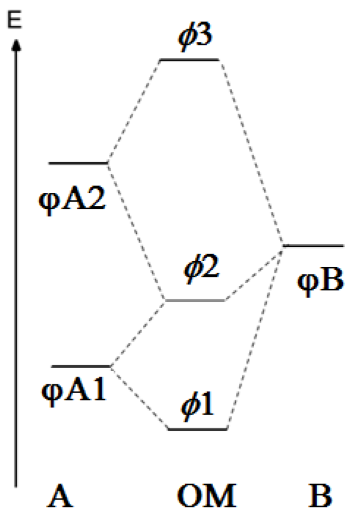
Il est impossible de décrire toutes les molécules en se limitant à des interactions à 2 orbitales atomiques. Des interactions à trois orbitales, voire plus, doivent être prises en compte.

Interaction de trois orbitales

Deux fragments en interaction peuvent mettre en jeu une interaction à 3 orbitales dès lors qu'une orbitale du fragment 1 vérifie les critères d'énergie et de recouvrement permettant la combinaison avec deux orbitales du fragment 2. Ce cas peut être rencontré quand des orbitales proches en énergie partagent des propriétés de symétrie communes.

Cadre de l'étude :

- Le fragment A intervient par deux orbitales, notées ici φA1 et φA2 (avec φA1 d'énergie plus basse que φA2).
- Le fragment B par une orbitale notée φB ce qui entraîne la construction de 3 OM après combinaison.
- L'orbitale φB a une énergie proche des énergies de φA1 et φA2.
- Les orbitales φB, φA1 et φA2 ont les mêmes propriétés de symétrie.



Interaction de quatre orbitales

Deux fragments en interaction peuvent mettre en jeu une interaction à 4 orbitales dès lors que deux orbitales du fragment 1 vérifient les critères d'énergie et de recouvrement permettant la combinaison avec deux orbitales du fragment 2. Ce cas peut être rencontré quand des orbitales proches en énergie partagent des propriétés de symétrie communes.

Cadre de l'étude :

- Le fragment A intervient par deux orbitales, notées ici φA1 et φA2.
- Le fragment B par deux orbitales, notée φB1 et φB2 ce qui entraîne la construction de 4 OM après combinaison.
- Les orbitales φB1 et φB2 ont une énergie proche des énergies de φA1 et φA2.
- Les orbitales φB1, φB2, φA1 et φA2 ont les mêmes propriétés de symétrie.

Les atomes A et B peuvent être le même (ou différent) atome.

Différentes interactions entre orbitales

Orbitales s/s:

Quelque soit le niveau énergétique (n=1, n=2) l'interaction axiale (selon l'axe z) entre les orbitales s donne une orbitale moléculaire liante (σ) et une autre aniliante (σ*).

Orbitales p/p:

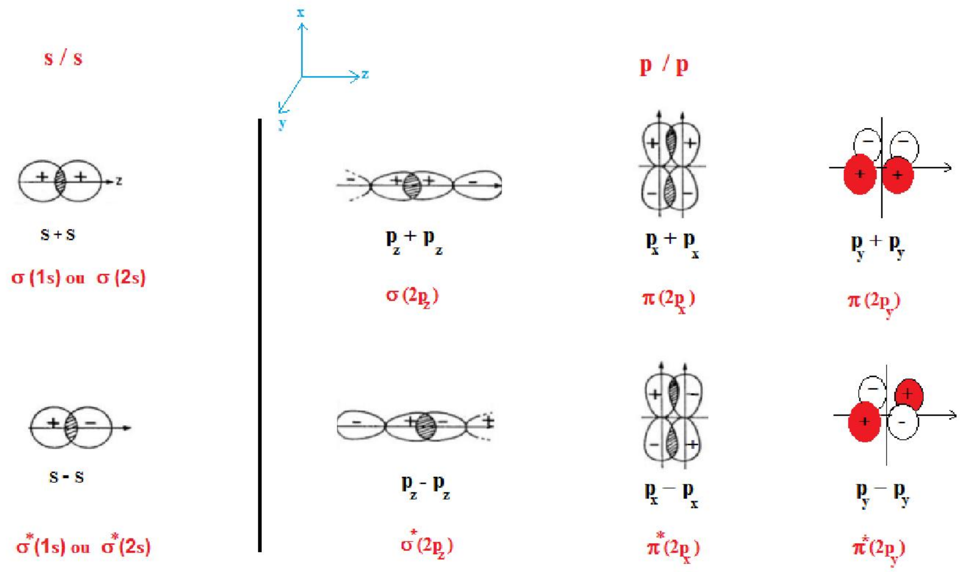
Selon la symétrie des orbitales p on distingue:

- Les recouvrements p_z/p_x, p_z/p_y, p_x/p_y sont nuls.

- p_z/p_z forme deux orbitales moléculaires (liante σ_z et antiliante σ_z*), c'est un recouvrement axial.

- p_y/p_y donne une orbitale liante π_y (recouvrement latérale) et une autre antiliante π_y*.

- p_x/p_x former une orbitale π_x et une autre π_x* (recouvrement latérale).



Exercices

Exercice 1

On a ϕ une OM de la molécule A_2: $\emptyset_2 = 0.8141\ (\varphi_1 - \varphi_2)$

a) Quelle est la nature de cette OM ?

b) Calculer la valeur du recouvrement S entre $\varphi_1 et\ \varphi_2$.

c) Donner l'expression de l'autre OM ($\emptyset_1$).

d) Vérifier orthogonalité des OM, $\emptyset_1$ et $\emptyset_2$.

Solution

a) La nature de l'OM:

On sait qu'une OM est une combinaison linéaire des OA (CLOA) et que 2 OA se combinent pour donner 2OM, une liante et l'autre antiliante:

$\emptyset_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(\varphi_1 + \varphi_2)$ $\rightarrow$ **OM liante**

$\emptyset_2 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(\varphi_1 - \varphi_2)$ $\rightarrow$ **OM antiliante**

Comme: $\emptyset_2 = 0.8141\ (\varphi_1 - \varphi_2)$

Donc: $\emptyset_2$ est une OM antiliante.

b) La valeur du recouvrement S entre $\varphi_1 et \varphi_2$:

On a:

$$\emptyset_2 = 0.8141\ (\varphi_1 - \varphi_2) = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}(\varphi_1 - \varphi_2)$$

Par identification on aura: $0.8141 = \frac{1}{\sqrt{2(1-s)}}$ $\rightarrow$ **S = 0.2456.**

c) L'expression de l'autre OM ($\emptyset_1$) est:

$\emptyset_1 = \frac{1}{\sqrt{2(1+s)}}(\varphi_1 + \varphi_2)$

Connaissant la valeur de recouvrement S, **S = 0.2456**, on la remplace dans l'expression de $\emptyset_1$ et on trouve:

$$\boldsymbol{\emptyset_1 = 0.6336(\varphi_1 + \varphi_2)}$$

d) Orthogonalité des OM, $\emptyset_1$ et $\emptyset_2$:

On dit que deux OM, $\emptyset_i$ et $\emptyset_j$ sont orthogonales si: $<\emptyset_i/\emptyset_j> = 0,\ \forall i, j$

On pose $C_1 = 0.6336$ et $C_2 = 0.8141$.

$<\emptyset_1/\emptyset_2> = < C_1(\varphi_1 + \varphi_2)/C_2(\varphi_1 - \varphi_2) >$ .... (I)

$$(I) = C_1C_2 < \varphi_1/\varphi_1 > - C_1C_2 < \varphi_1/\varphi_2 > + C_1C_2 < \varphi_2/\varphi_1 > - C_1C_2 < \varphi_2/\varphi_2 >$$

$$\text{Avec: } \left.\begin{array}{l} < \varphi_1/\varphi_1 > = 1 \\ < \varphi_2/\varphi_2 > = 1 \end{array}\right\} \quad \text{Condition de normalisation}$$

$$\left.\begin{array}{l} <\varphi_1/\varphi_2>= S \\ <\varphi_2/\varphi_1>= S \end{array}\right\} \quad \text{Recouvrement S entre les 2 OA}$$

Donc: $(I) = C_1C_2 - C_1C_2S + C_1C_2S - C_1C_2 = 0$

D'où $< \emptyset_1/\emptyset_2 > = 0 \quad \rightarrow$ **Les 2 OM $\emptyset_1$ et $\emptyset_2$ sont orthogonales.**

Exercice 2

a) Donner le diagramme des niveaux d'énergie des OM de la molécule F_2. Sachant que l'écart énergétique entre les orbitales 2s et 2p est grand.

b) Préciser sur le digramme la nature de chaque OM.

c) Donner la configuration électronique de F_2.

d) Calculer l'ordre de liaison (OL) de F_2. Présenter sa structure de Lewis.

e) Donner la configuration électronique de : F_2^+, F_2^{2+}, F_2^- et F_2^{2-}.

f) Calculer l'ordre de liaison des entités précédentes.

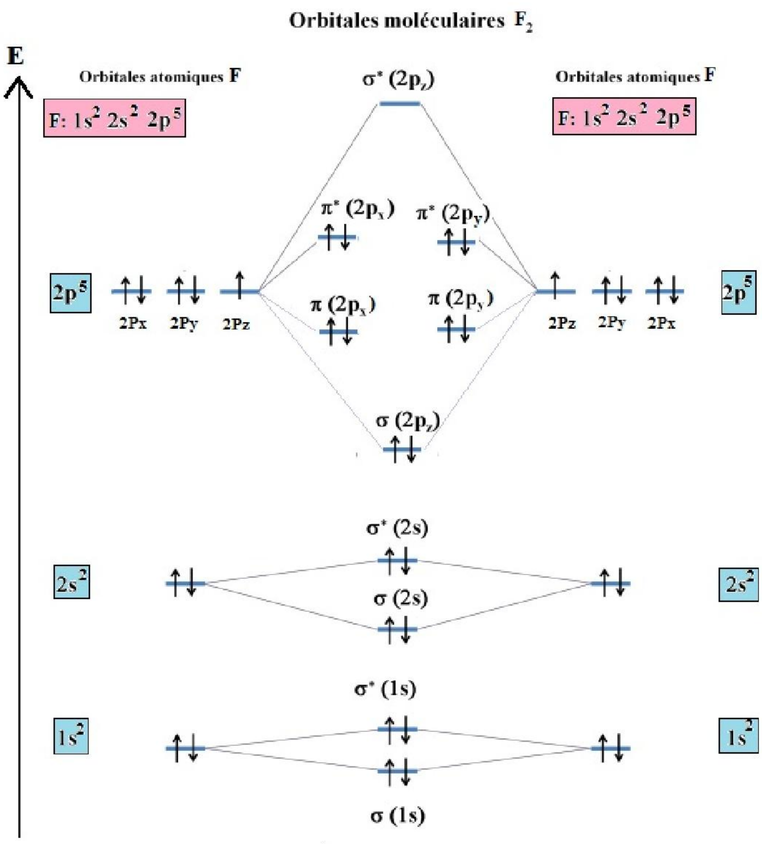
g) Classer par ordre croissant la longueur de liaison des molécules précédentes.

h) Présenter la forme des OM de F_2.

Solution

a) Le diagramme énergétique de la molécule F_2 :

Le fluor a 9 électrons, sa structure électronique est: **$_9F$: $1s^2\ 2s^2 2p^5$**



La couche de valence de l'atome du fluor est:**$2s^2$ $2p^5$.**

c) La configuration électronique de F_2 est :

$\sigma(1s)^2$ $\sigma^*(1s)^2$ $\sigma(2s)^2$ $\sigma^*(2s)^2$ $\sigma(2p_z)^2$ $\pi(2p_y)^2$ $\pi(2p_x)^2$ $\pi^*(2p_y)^2$ $\pi^*(2p_x)^2$

d) L'ordre de liaison (OL) entre les deux fluors (F_2) :

L'ordre de liaison définit le nombre de liaisons dans une molécule diatomique de la manière suivante :

OL = ½ (nombre d'électrons liants – nombre d'électrons antiliants)

$$\mathrm{OL} = \frac{n_{e^-}(liants) - n_{e^-}(antiliants)}{2}$$

On ne prend en considération que la couche de valence.

Dans notre cas,

La molécule de F_2 contient **14 électrons de valence** d'une configuration :

$\sigma(2s)^2$ $\sigma^*(2s)^2$ $\sigma(2p_z)^2$ $\pi(2p_y)^2$ $\pi(2p_x)^2$ $\pi^*(2p_y)^2$ $\pi^*(2p_x)^2$

$$\mathrm{OL} = \frac{n_{e^-}\sigma(2s) + n_{e^-}\sigma(2p_z) + n_{e^-}\pi(2p_x) + n_{e^-}\pi(2p_y) - n_{e^-}\sigma^*(2s) - n_{e^-}\pi^*(2p_x) - n_{e^-}\pi^*(2p_y)}{2}$$

$$= \frac{2+2+2+2-2-2-2}{2} = \frac{8-6}{2} = \frac{2}{2} = 1$$

alors, **OL= 1**.

Pour montrer la présentation de Lewis il faut d'abord connaitre les types de liaisons de F_2.

- **Type de liaison :**

$$\mathrm{OL}/\sigma = \frac{n_{e^-}(\sigma_{liants}) - n_{e^-}(\sigma_{antiliants})}{2}$$

$$= \frac{n_{e^-}\sigma(2s) + n_{e^-}\sigma(2p_z) - n_{e^-}\sigma^*(2s)}{2}$$

$$= \frac{2+2-2}{2} = \mathbf{1}$$

donc il y'a une seule liaison σ ($\sigma(2p_z)$) entre les deux fluors (formée par deux électrons).

$$\mathrm{OL}/\pi = \frac{n_{e^-}(\pi_{liants}) - n_{e^-}(\pi_{antiliants})}{2}$$

$$= \frac{n_{e^-}\pi(2p_x) + n_{e^-}\pi(2p_y) - n_{e^-}\pi^*(2p_x) - n_{e^-}\pi^*(2p_y)}{2}$$

$$= \frac{2+2-2-2}{2} = \mathbf{0}$$

aucune liaison π .

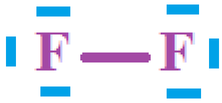
$$\mathrm{D.N.L} = \frac{n_{e^-} de\ valence - n_{e^-}\ de\ liaison}{2}$$

D.N.L c'est le nombre de doublets non liants.

$D.N.L = \frac{14-2}{2} = \mathbf{6}$

donc il y'a 6 doublets non liants.

- **La formule développée (Lewis) de la molécule F_2 est :**



Magnétisme : pas d'électrons célibataires →la molécule est diamagnétique.

e) La configuration électronique de : F_2^+, F_2^{2+}, F_2^- et F_2^{2-}

En utilisant le diagramme précédent:

F_2^+ : $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^2\ \pi^*(2p_x)^1$

F_2^{2+} : $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^1\ \pi^*(2p_x)^1$

F_2^- : $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^2\ \pi^*(2p_x)^2\ \sigma^*(2p_z)^1$

F_2^{2-} : $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^2\ \pi^*(2p_x)^2\ \sigma^*(2p_z)^2$

f) Ordre de liaison des entités précédentes

Par exemple pour F_2^+ :

La molécule de F_2^+ contient **13 électrons de valence** la molécule de F_2 a perdu un électron sur la première orbitale moléculaire exposée, c'est donc l'orbitale $\pi^*(2p_y)$ ou $\pi^*(2p_x)$ (c'est la même chose).

Donc:

$$OL(F_2^+) = \frac{2+2+2+2-2-2-1}{2} = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2} = 1.5$$

Entité	F_2	F_2^+	F_2^{2+}	F_2^-	F_2^{2-}
OL	1	1.5	2	0.5	0

g) Classement de la longueur de liaison des entités précédentes

Nous classons par ordre croissant de longueur de liaison des molécules: F_2^+, F_2^{2+}, F_2^- et F_2^{2-} et sachant que plus OL est grand, plus la longueur de la liaison **L** est petite et par conséquent l'énergie de la liaison est grande. L'énergie de la liaison c'est l'énergie qu'il faut fournir pour rompre une liaison.

Selon le tableau précédent, nous avons:

OL (F_2^{-2}) < **OL** (F_2^-) < **OL** (F_2) < **OL** (F_2^{+2}) < **OL** (F_2^{2+})

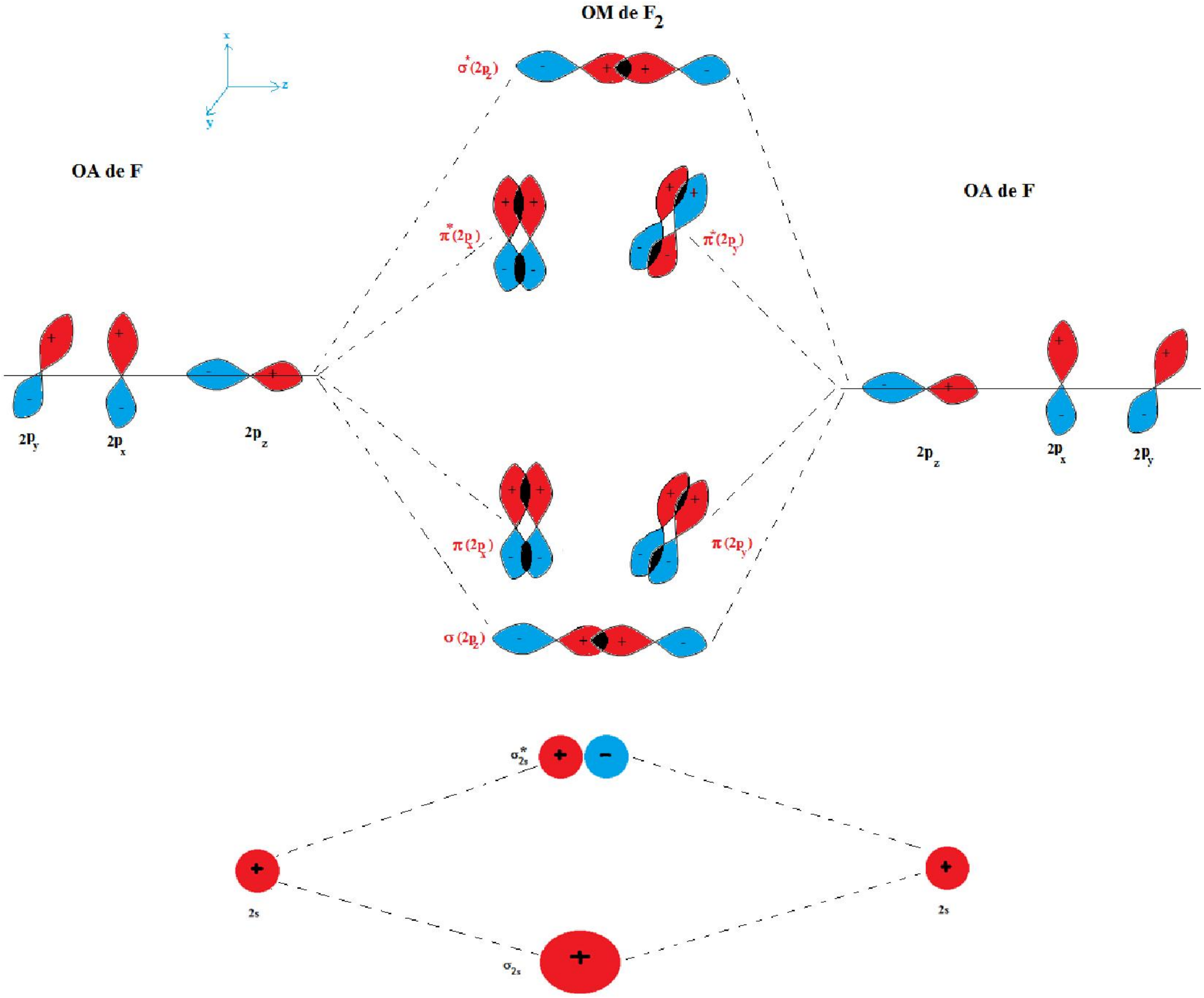
Et donc :

L (F_2^{2+}) < **L** (F_2^+) < **L** (F_2) < **L** (F_2^-) < **L** (F_2^{-2})

OL de $F_2^{2-} = 0$, donc l'ion F_2^{2-} n'existe pas.

h) Forme des OMs de F_2

Alors, pour le fluor F on a des OA de type s (sphérique) et de type p (p_x, p_y, p_z).



Exercice 3

Donner le diagramme énergétique et la structure de Lewis pour les molécules diatomiques homonucléaire: H_2, O_2, Ne_2, Cl_2, N_2, B_2, C_2

Sachant que l'énergie entre l'orbitale s et p ($\Delta E_{(ns\text{-}np)}$) est très importante pour H_2, O_2, Ne_2, Cl_2. Alors que pour N_2, B_2, C_2, $\Delta E_{(ns\text{-}np)}$ est faible.

Solution

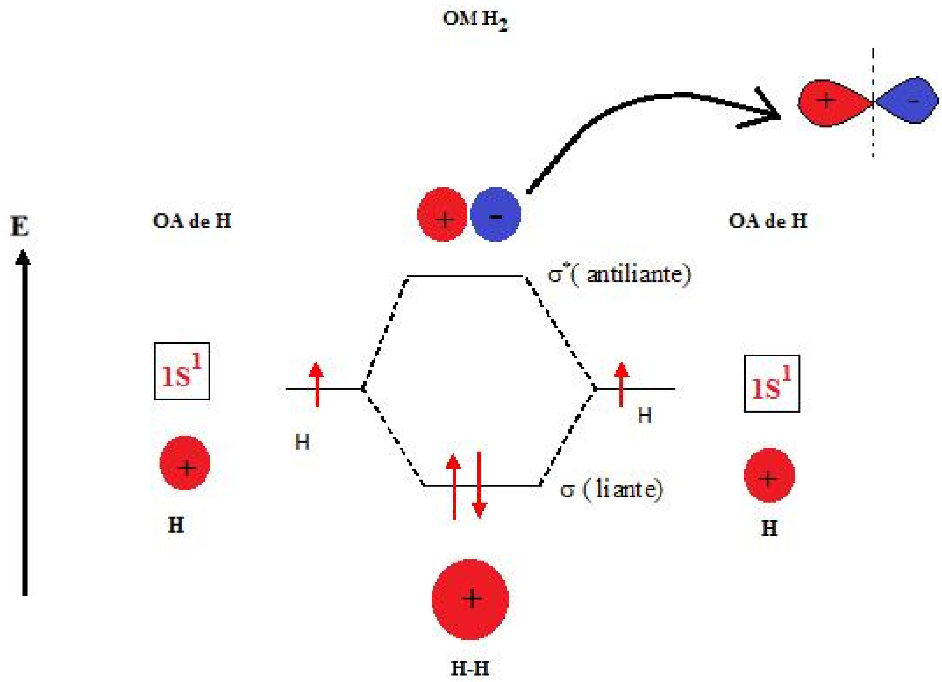
- H_2

La structure électronique de l'hydrogène est:

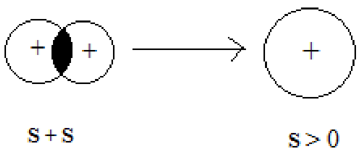
${}_1H : 1s^1$

Nous avons deux orbitales atomiques (elles ont le même niveau énergétique car c'est le même atome) donc la combinaison des deux OA donne deux orbitales moléculaires OM :

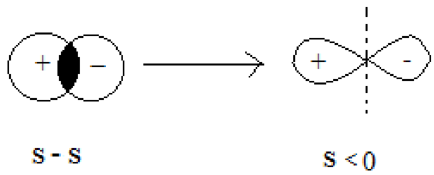
$\emptyset_1(H_2) = c_1\varphi_1(H_{1s}) + c_2\varphi_2(H_{1s})$ et $\emptyset_2(H_2) = c_1\varphi_1(H_{1s}) - c_2\varphi_2(H_{1s})$



L'orbitale moléculaire σ est une orbitale liante stabilisante (son énergie est inferieure à l'énergie atomique de l'hydrogène), son recouvrement est axiale (S > 0).



L'orbitale moléculaire σ* est une orbitale antiliante déstabilisante (son énergie est supérieur à l'énergie atomique de l'hydrogène), son recouvrement S < 0.



- O_2

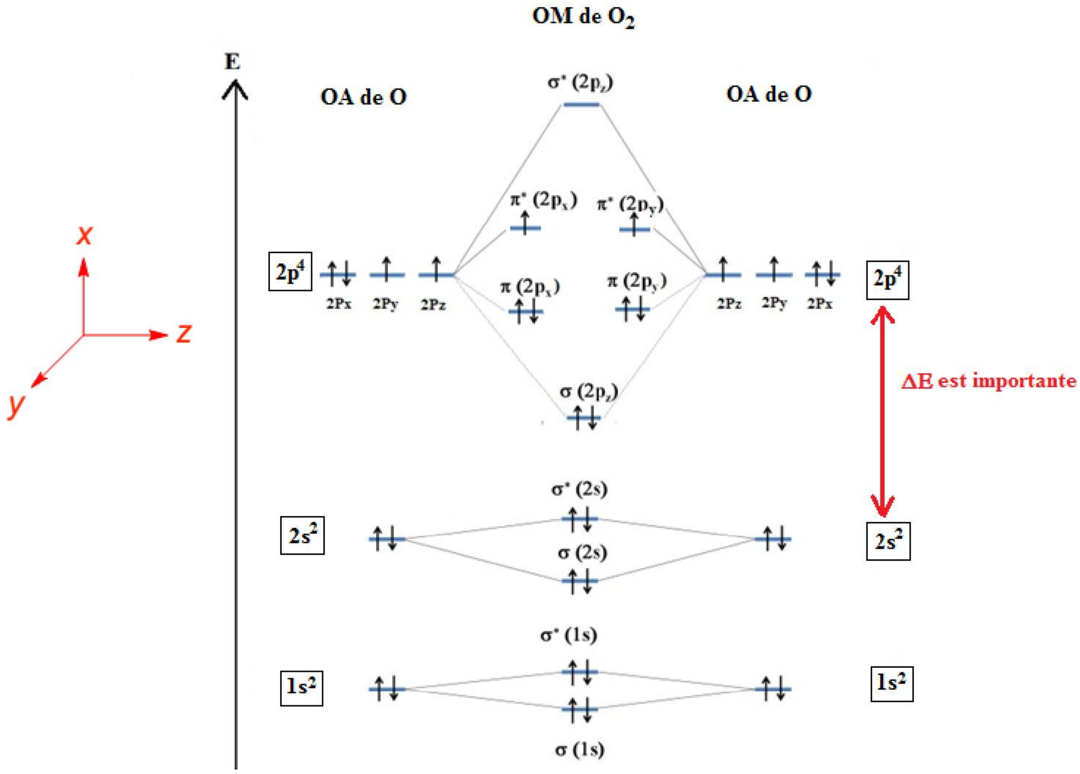
La structure électronique de l'oxygène O est:

$_8O$: $1s^2\,2s^2\,2p^4$

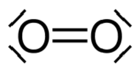
On a deux atomes de O, et chacun possède 5 OA (1s, 2s et $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$) cela fait 10 OM pour former une molécule O_2.

La différence énergétique entre l'orbitale 2s et 2p pour l'oxygène est importante, cela signifie qu'il n'ya pas d'interaction entre les deux OA et donc l'ordre énergétique des orbitales moléculaires est ainsi :

$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \sigma(2p_z) < \pi(2p_y) = \pi(2p_x) < \pi^*(2p_y) = \pi^*(2p_x) < \sigma^*(2p_z)$



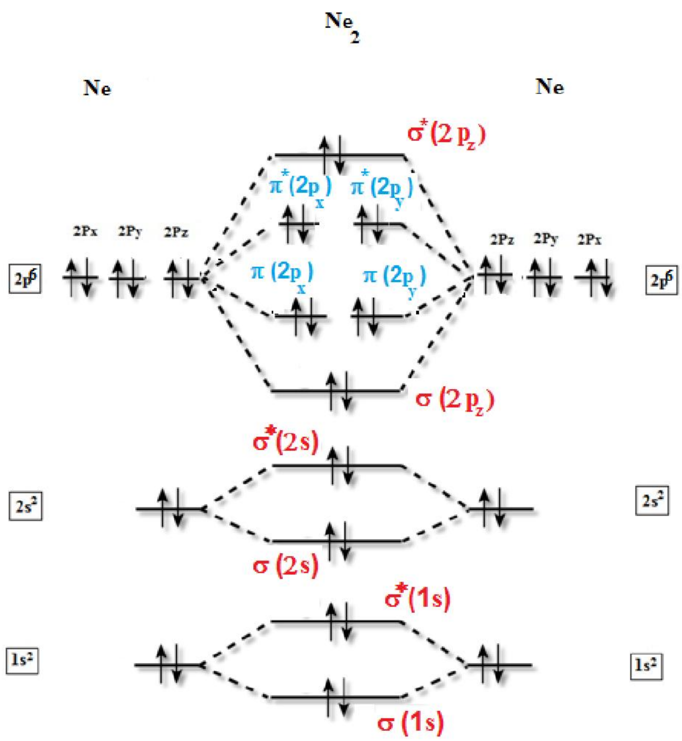
La structure de Lewis est donc :



- Ne_2

Le néon (Ne) possède 10 électrons: $_{10}Ne$: $1s^2\ 2s^2\ 2p^6$

Nous avons 10 orbitales moléculaires. Le cas de cette molécule c'est comme l'O_2 c'est-à-dire la différence énergétique entre l'orbitale 2s et 2p est assez grande.



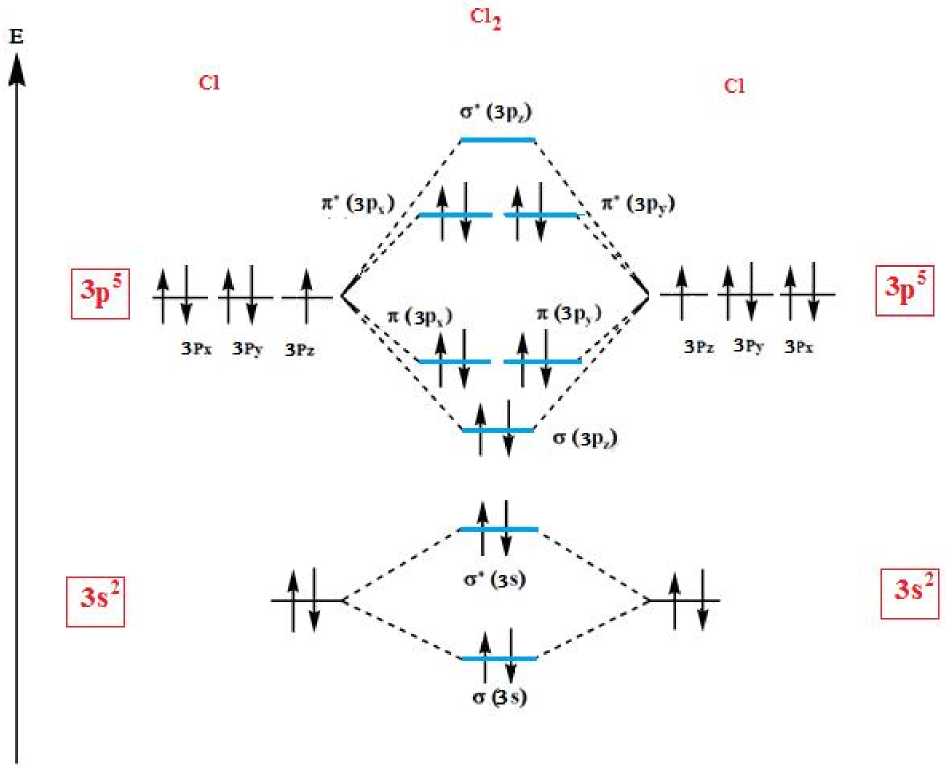
La molécule Ne_2 n'existe pas car toutes les OM sont pleines (même les OM antiliante), ce qui conduit à dire que l'indice de liaison =0. Elle ne peut pas avoir une structure de Lewis.

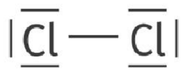
- Cl_2

$_{17}Cl$:$1s^2\ 2s^2\ 2p^6\ 3s^2\ 3p^5$

On prend en considération la couche externe de chaque atome (interaction des orbitales 3s et 3p). Les orbitales 1s, 2s, 2p donnent les mêmes orbitales moléculaires que la molécule Ne.

La configuration électronique de Cl_2 est : $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^2\ \pi^*(2p_x)^2\ \sigma^*(2p_z)^2\ \sigma(3s)^2\ \sigma^*(3s)^2\ \sigma(3p_z)^2\ \pi(3p_y)^2\ \pi(3p_x)^2\ \pi^*(3p_y)^2\ \pi^*(3p_x)^2\ \sigma^*(3p_z)^0$



La structure de Lewis pour Cl_2 est donc : 

- N_2

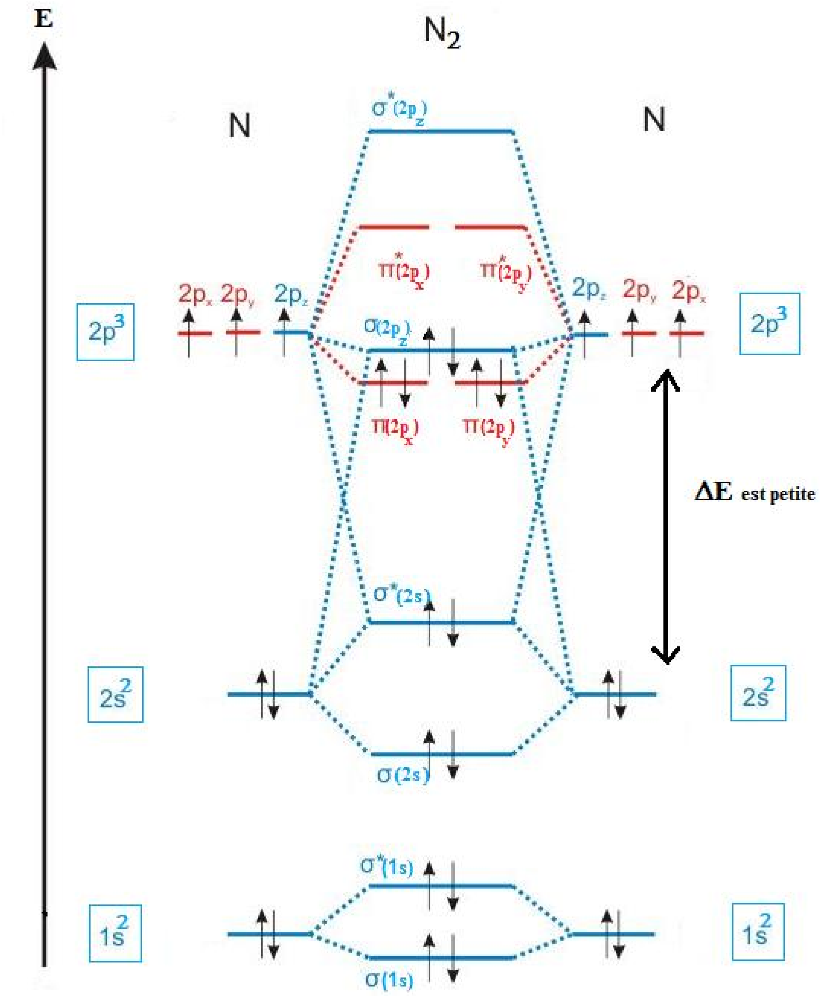
L'azote N appartient à la 2éme période du tableau périodique. Sa structure électronique est: $_7N$: $1s^2\,2s^2\,2p^3$

On a deux atomes de N, et chacun possède 3 OAs (1s, 2s et 2p) cela fait 6 OM pour former une molécule N_2.

Pour les atomes qui se trouvent à gauche de l'oxygène (sur le tableau périodique) la différence d'énergie entre les orbitales s et p est petite ce qui donne une interaction entre les orbitales s/p et cela va créer un désordre énergétique. Le résultat de ce désordre est que le recouvrement σ remonte et l'ordre des orbitales moléculaires devient donc :

$\sigma(1s) < \sigma^*(1s) < \sigma(2s) < \sigma^*(2s) < \pi(2p_y) = \pi(2p_x) < \sigma(2p_z) < \pi^*(2p_y) = \pi^*(2p_x) < \sigma^*(2p_z)$

Dans ce cas nous remarquons bien que l'orbitale moléculaire $\sigma(2p_z)$ est une combinaison linéaire de 4 orbitales atomiques (2s et 2p de chaque atome N).



- **Type de liaison :**

$$\frac{\mathrm{OL}}{\sigma} = \frac{n_e\text{-}\sigma(2s) + n_e\text{-}\sigma(2p_z) - n_e\text{-}\sigma^*(2s)}{2} = \frac{2+2-2}{2} = \mathbf{1}$$

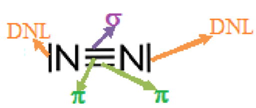
donc il y'a une seule liaison σ ($\sigma(2p_z)$) entre les deux azotes (formée par deux électrons).

$$\mathrm{OL}/\pi = \frac{n_e\text{-}\pi(2p_x) + n_e\text{-}\pi(2p_y) - n_e\text{-}\pi^*(2p_x) - n_e\text{-}\pi^*(2p_y)}{2} = \frac{2+2}{2} = \mathbf{2}$$

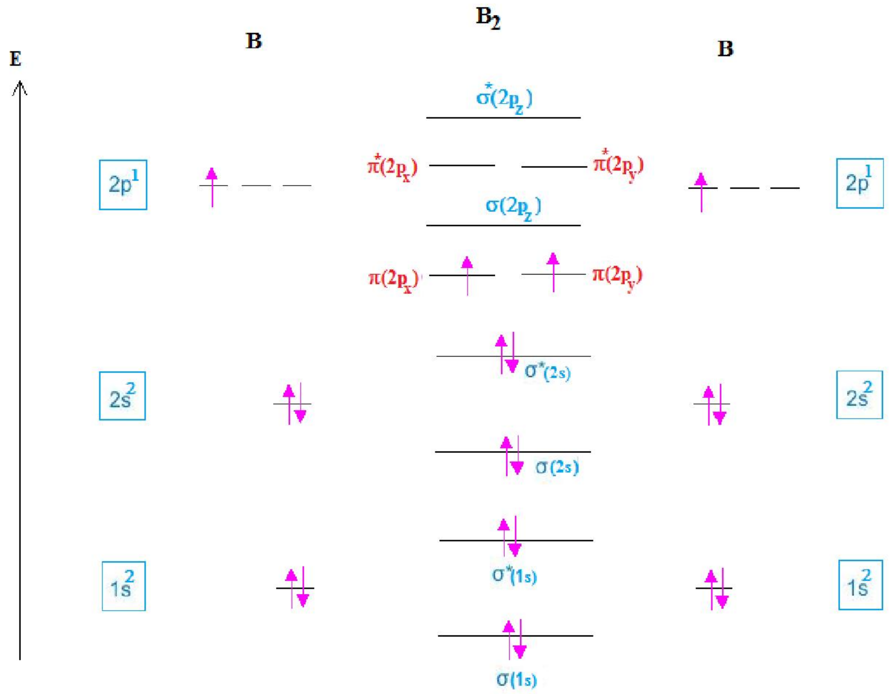
Il y'a deux liaisons π.

$$\mathrm{D.N.L} = \frac{n_e\text{-}de\ valence - n_e\text{-}\ de\ liaison}{2} = \frac{10-6}{2} = \mathbf{2}$$, donc il y'a 2 doublets non liants.

Sa structure de Lewis est :



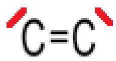
Même ordre énergétique des orbitales moléculaires pour B_2, C_2



Configuration électronique:

B_2: $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \pi(2p_y)^1\ \pi(2p_x)^1$,

O.L = 1, la structure de Lewis est : 

C_2: $\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2$, 

Exercice 4

Donner la configuration électronique des espèces : O_2, O_2^+, O_2^{2+}, et calculons l'ordre de liaison OL dans les trois cas.

Solution

En regardant le diagramme énergétique de O_2 donné dans l'exercice 3, nous trouvons :

Espèce	Configuration	n_{liant}(e^- de valence)	$n_{antiliant}$(e^- de valence)	OL
O_2	$\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^1\ \pi^*(2p_x)^1$	**8**	**4**	**2**
O_2^+	$\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi^*(2p_y)^1$	**8**	**3**	**2.5**
O_2^{2+}	$\sigma(1s)^2\ \sigma^*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma^*(2s)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi(2p_y)^2\ \pi(2p_x)^2$	**8**	**2**	**3**

Exercice 5

Donner le diagramme énergétique (en présentant les OM) de LiH et HF, sachant que:

$E(1s_H)$= -13.6 eV

$E(1s_{Li})$= -67.3 eV

$E(2s_{Li})$= -5.4 eV

$E(1s_F)$= - eV

$E(2s_F)$= -42.8 eV

$E(2p_F)$= -19.8 eV

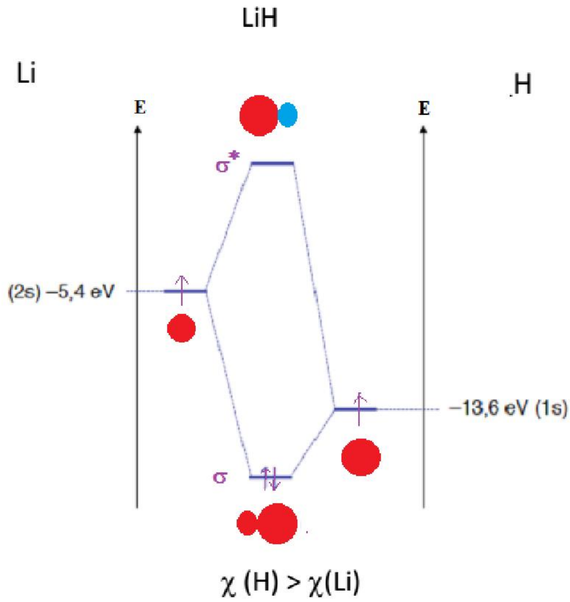
Solution

Dans cet exercice nous avons des molécules diatomiques hétéronucléaires AB fortement polaires. Nous plaçons l'élément le moins électronégatif à gauche.

- LiH

Les interactions se passent entre les électrons de valence ($1s^1$ de H et $2s^1$ de Li).

$_1H: 1s^1$
$_3Li: 1s^2\ 2s^1$



σ est une orbitale liante, le coefficient de recouvrement est important au voisinage de l'atome H (élément plus électronégatif).

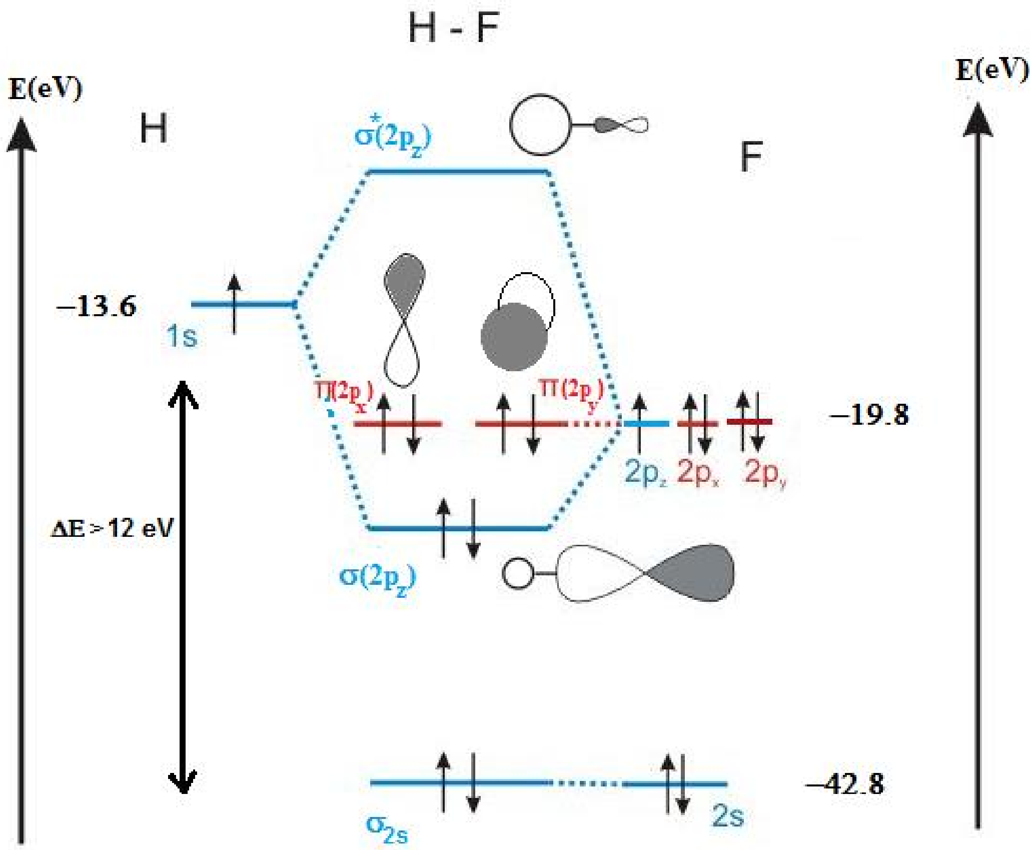
σ^* est une orbitale antiliante, le coefficient de recouvrement est important au voisinage de l'atome Li (élément moins électronégatif).

- HF

$_1H: 1s^1$

$_9F: 1s^2\ 2s^2\ 2^5$

- ΔE entre 1s de l'hydrogène, et 2s du fluor (-42.8+13.6=29.2 eV) est supérieur à 12 eV cela veut dire qu'il n ya pas d'interaction entre ces deux OA. Dans ce cas l'orbitale 2s du F garde le même niveau énergétique (σ_{2s}).
- Pas d'interaction entre 1s (H) et les OA ($2p_x$, $2p_y$) du F car elles n'ont pas la même symétrie.



$\chi(F) > \chi(H) \rightarrow$ le coefficient de recouvrement dans l'orbitale $\sigma(2p_z)$ est important au voisinage de l'atome F, et par conséquent le coefficient de recouvrement dans l'orbitale $\sigma^*(2p_z)$ est important au voisinage de l'atome H.

Exercice 6

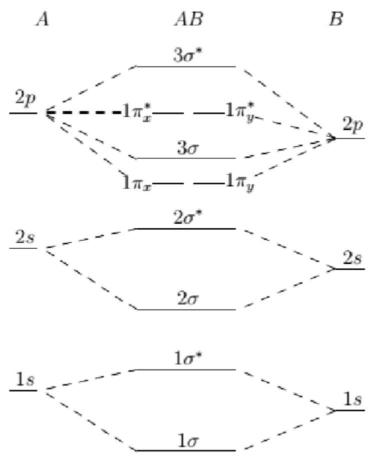
Nous avons le diagramme énergétique pour des molécules diatomiques hétéronucléaires AB faiblement polaires telles : CO, NO, CN.

a) Donner le diagramme énergétique de NO.

b) Donner la configuration de chaque molécule (CO, NO, CN).

c) La molécule NO est elle paramagnétique ou diamagnétique, justifier la réponse.

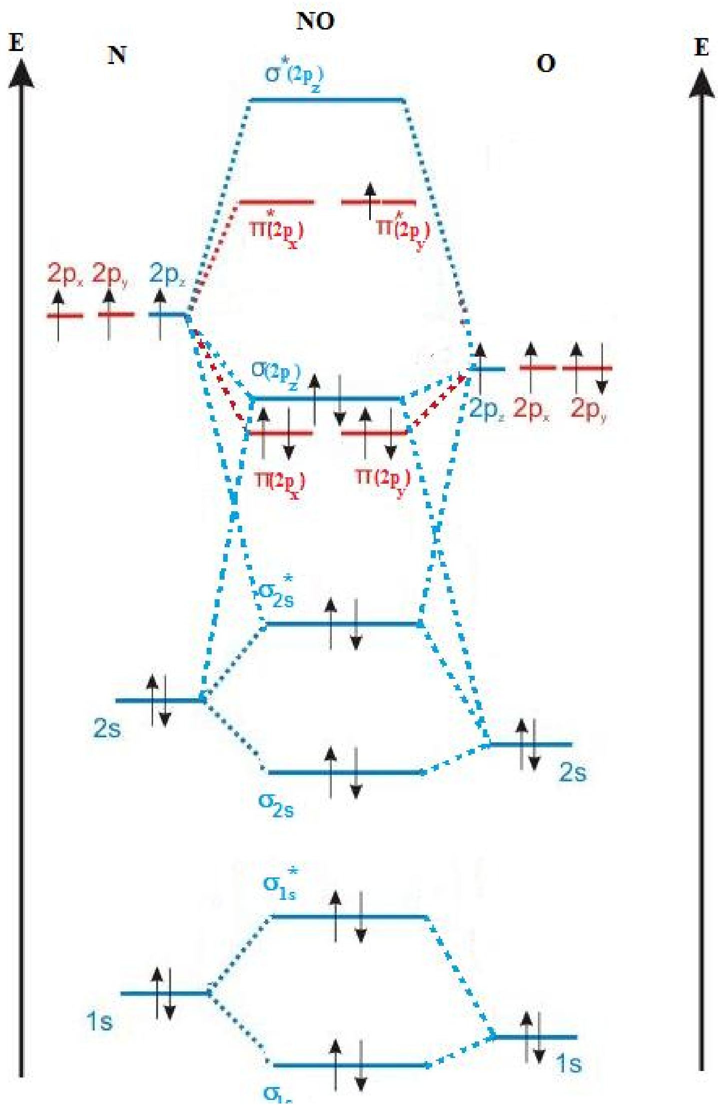
d) Comment évaluer la distance de la liaison N-O en passant de NO au cation NO^+ et à l'anion NO^-.



Solution

Pour ces molécules de type AB nous avons une interaction entre quatre orbitales atomiques ce qui entraine un changement dans l'ordre des OM et par conséquent l'OM 3σ remonte comme dans le cas de la molécule N_2.

a) Le diagramme énergétique de NO



b) Configuration électronique:

CO (14 électrons): $\sigma(1s)^2\ \sigma*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma*(2s)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi(2p_y)^2\ \sigma(2p_z)^2$

NO (15 électrons): $\sigma(1s)^2\ \sigma*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma*(2s)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi(2p_y)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi*(2p_y)^1$

CN (13 électrons): $\sigma(1s)^2\ \sigma*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma*(2s)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi(2p_y)^2\ \sigma(2p_z)^1$

c) La molécule NO est paramagnétique car cette molécule possède un électron célibataire sur l'orbitale moléculaire $\pi*(2p_y)^1$.

d) Pour évaluer la distance de la liaison N-O en passant de NO au cation NO^+ et à l'anion NO^- , nous devons calculer d'abord l'ordre de liaison OL pour chaque espèce.

$$\mathrm{OL} = \frac{n_{e^-valence}(liants) - n_{e^-valence}(antiliants)}{2}$$

Molécule	Configuration électronique	OL
NO	$\sigma(1s)^2\ \sigma*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma*(2s)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi(2p_y)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi*(2p_y)^1$	2.5
NO^+	$\sigma(1s)^2\ \sigma*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma*(2s)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi(2p_y)^2\ \sigma(2p_z)^2$	3
NO^-	$\sigma(1s)^2\ \sigma*(1s)^2\ \sigma(2s)^2\ \sigma*(2s)^2\ \pi(2p_x)^2\ \pi(2p_y)^2\ \sigma(2p_z)^2\ \pi*(2p_y)^2$	2

Plus OL est grand, plus la longueur de la liaison **L** est petite. Nous classons L des trois espèces: L (NO^-) < L (NO) < L (NO^+)

Exercice 7

Soit la molécule HeH^-.

a) Représenter le diagramme des niveaux énergétique des OA des OM de cet ion.

b) Donner l'ordre de liaison de cet ion. Cet élément est-il stable ?

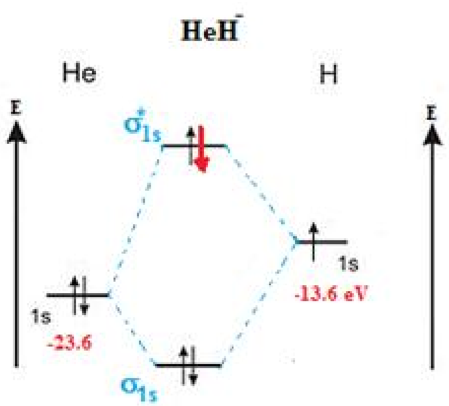
On donne:

$E(1s_H)$= -13.6 eV

$E(1s_{He})$= -23.6 eV

Solution

a) Diagramme des niveaux énergétique



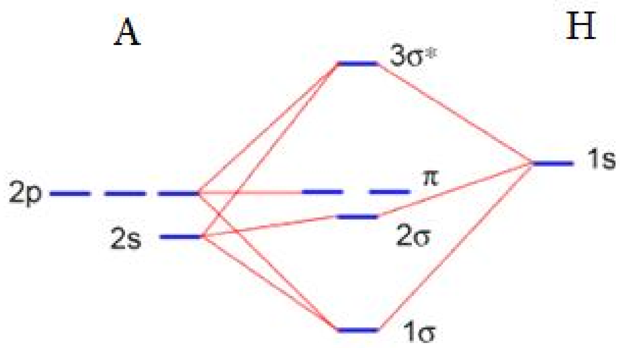
b) Ordre de liaison

$$OL = \frac{n_e\text{-}(liants) - n_e\text{-}(antiliants)}{2} = \frac{2-2}{2}$$

OL=0, cela veut dire qu'il n'ya pas de liaison entre les deux atomes et donc l'anion HeH^- n'existe pas.

Exercice 8

On donne ci-dessous le diagramme de corrélation de valence d'une molécule de type AH où A appartient à la seconde ligne de la classification.



a) Donner le diagramme de corrélation de valence de la molécule CH.

b) Etablir la configuration électronique de CH^+.

c) Qu'elle est la molécule la plus stable.

d) On considère un état électronique excité dans lequel le dernier électron de CH est passé sur le dernier niveau. Cet état électronique est-il plus stable, moins stable ou sensiblement aussi stable que l'état fondamental?

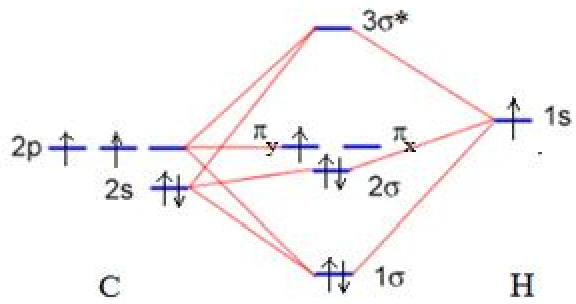
Solution

a) Diagramme de corrélation de valence de la molécule CH:

${}_6C$: $1s^2$ **$(2s^2\ 2p^2)$**, 1H : **$1s^1$**

On a fait une corrélation dont on prend en considération que les électrons de valence.

Nous avons des interactions entre trois orbitales (molécule de type AH).



b) Configuration électronique de CH^+ :

CH : $(1\sigma)^2\ (2\sigma)^2\ (\pi)^1$

CH^+ : $(1\sigma)^2\ (2\sigma)^2$

c) Stabilité:

$$\mathrm{OL\ (CH)} = \frac{n_{e}\text{-}(liants) - n_{e}\text{-}(antiliants)}{2} = \frac{2+2+1}{2} = 2.5$$

La configuration électronique de CH^+ montre que l'électron manquant provient d'une orbitale non-liante de symétrie π. L'ordre de liaison est :

$$\mathrm{OL\ (CH^{+})} = \frac{n_{e}\text{-}(liants) - n_{e}\text{-}(antiliants)}{2} = \frac{4}{2} = 2$$

$\mathrm{OL\ (CH)} > \mathrm{OL\ (CH^{+})}$, CH est plus stable.

d) Lors de l'excitation, l'électron décrit par une orbitale non-liante dans l'état fondamental passe sur une orbitale antiliante dans l'état excité. L'ordre de liaison passe alors de 2 à 1,5.

$$\mathrm{OL\ (CH^{*})} = \frac{n_{e}\text{-}(liants) - n_{e}\text{-}(antiliants)}{2} = \frac{4-1}{2} = 1.5$$

L'état excité est donc moins stable que l'état fondamental.

Chapitre 3 : Structure électronique des molécules : Approche quantitative (Rappel)

Méthode de Hückel simple et Hückel étendue

La méthode de Hückel ne concerne que les systèmes conjugués. Les électrons π sont très réactifs (recouvrement latérale) par rapport aux électrons σ qui forment un système rigide de la molécule. Les électrons π sont dans des OA p pures (non hybridées).

L' Hamiltonien du système polyélectronique s'écrit :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}(-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + V_{ic}) + \sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \quad (1)$$

$\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}}$: répulsion entre tous les électrons π.

V_{ic}: potentiel de cœur représentant l'attraction de tous les noyaux et la répulsion des électrons s sur l'électron i du système π.

On introduit en méthode de Hückel l'approximation suivante :

$$\sum_{j>i}^{N}\frac{1}{r_{ij}} \cong \sum_{j>i}^{N} V_{eff(i)}$$

potentiel de répulsion moyen entre l'électron πi et les autres électrons π.

L'Hamiltonien devient :

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}(-\frac{1}{2}\nabla_{r_i}^2 + V_{ic} + V_{eff(i)}) \quad (2)$$

$$\hat{H} = \sum_{i=1}^{N}\hat{H}_{eff(i)} = \sum_{i=1}^{N} h_{(i)} \quad (3)$$

N : nombre d'électron π.
L'équation de Schrödinger est :

$$h_{(i)}\emptyset_k = e_k\emptyset_k \quad (4)$$

Sachant que :

$$\emptyset_k = \sum_t^{OM} c_{tk}\varphi_t \quad (5)$$

$\emptyset_k$: fonction d'onde de l'orbitale moléculaire.

φ_t : fonction d'onde de l'orbitale atomique.

c_{tk} : coefficient.

L'équation (4) devient donc :

$$h_{(i)}(\sum_t^{OM} c_{tk}\,\varphi_t) = e_k(\sum_t^{OM} c_{tk}\,\varphi_t) \quad (6)$$

$$\sum_t^{OM} c_{tk}\,(\varphi_t h - e_k\varphi_t) = 0 \quad (7)$$

On multiple et on intègre dans tout le domaine par $\int \varphi_s^* \, dt$, On trouve :

$$\sum_t^{OM} c_{tk}\,[\int \varphi_t\, h\, \varphi_s^*\, dt - e_k \int \varphi_t\, \varphi_s^* dt] = 0 \qquad (8)$$

En posant :

- $h_{ts} = h_{st} = \int \varphi_t\, h\, \varphi_s^*\, dt$
- $S_{ts} = S_{st} = \int \varphi_t\, \varphi_s^* dt$

Donc on obtient l'équation séculaire suivante:

$$\sum_t^{OM} c_{tk}\,(h_{st} - e_k S_{st}) = 0 \qquad (9)$$

Approximations de Hückel

$$S_{ts} = S_{st} = \begin{cases} 1\ si\ \varphi_s = \varphi_t \\ 0\ si\ \varphi_s \neq \varphi_t \end{cases}$$

$h_{ts} = 0$, si s et t ne sont pas liés chimiquement (pas de liaison).

$h_{ts} = \beta_{ts}$, si s et t sont liés chimiquement.

$h_{ts} = \beta_0$, dans le cas des hydrocarbures ($\beta_0$intégrale de résonance ou d'échange).

$h_{tt} = \alpha_t$: Intégrale colombienne.

$\alpha_t\ et\ \beta_{ts}$: Paramètres caractéristiques respectivement d'atome et de la liaison.

Le détermina sera :

$$|h_{st} - e_k S_{st}| = 0 \qquad (10)$$

Détermination des coefficients

On pose $x = \frac{h_{tt} - e_k}{h_{ts}}$

La condition de normalisation : $\langle \varphi_t | \varphi_s \rangle = 1$.

Tableau 1 : Quelques paramètres de h_t et k_{st}

	B	C	Ṅ	N̈	Ȯ	Ö	F	Ṡ
h_t	0,5	0	0,5	1,5	1	2	3	0.1
k_{st}	0,8	1	1	0,8	1	0.8	0,4	1

Grandeurs énergétiques et indices

a) Energie totale E_π :

$$E_\pi = \sum_{k=1}^{m} \nu_k e_k$$

- ν_k : nombre d'électrons π occupant l'orbitale molécule ($\nu_k = 0,1,2$)
- e_k l'énergie de l'OM.

b) Energie de résonance E_R :

$$E_R = E_\pi^D\ (délocalisé) + \ E_\pi^L\ (localisé)$$

c) Energétique de résonnance spécifique E_R^S :

$$E_R^S = \frac{E_R}{n}$$

n : nombre d'électrons π

d) Analyse de population de Mulliken :

- Densité électronique :

$$q_t = \sum_{k=1}^{n} \nu_k$$

- Ordre de liaison :

$$p_{ts} = \sum_{k=1}^{m} \nu_k c_{tk} c_{sk}$$

- Charge nette:

$$e_t = n_t - Q_t$$

- n_t : nombre d'électrons avant la liaison
- Q_t : nombre d'électrons dans la liaison

- Moment dipolaire:

$$|\vec{\mu}| = q * d$$

q: charge, d: distance entre atomes

Exercices

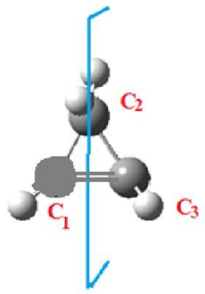
Exercice 1

Donnez (en appliquant la méthode du Hückel) le diagramme énergétique et l'énergie de résonance spécifique du:

- Cyclopropène,
- Butadiène.

Solution

- **Cyclopropène** (on utilise la symétrie) :



Déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 1 \\ 1 & x & 1 \\ 1 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

- La solution symétrique : $C_1 = C_3$

Donc le déterminant réduit : $\begin{vmatrix} x+2 & 1 \\ 2 & x \end{vmatrix} = 0$

$x^2 + x - 2 = 0$ Donc : $\begin{cases} x = -2 \\ x = 1 \end{cases}$

$x = -2 \rightarrow e_1 = a_0 + 2\beta_0$

$x = 1 \rightarrow e_2 = a_0 - \beta_0$

Détermination des coefficients:

- $pour\ x = -2 : \begin{cases} C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ C_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} \end{cases}$

donc: $\emptyset_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} (\varphi_1 + \varphi_2 + \varphi_3)$

- $pour\ x = 1 : \begin{cases} C_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} \\ C_2 = -\frac{2}{\sqrt{6}} \\ C_3 = \frac{1}{\sqrt{6}} \end{cases}$

donc: $\emptyset_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}\,(\varphi_1 - 2\varphi_2 + \varphi_3)$

- La solution antisymétrique : $C_1 = -\,C_3$

Le déterminant sera : $\begin{vmatrix} x-1 & 1 \\ 0 & x \end{vmatrix} = 0$

$(x-1)x = 0$ Donc : $\begin{cases} x = 0 \\ x = 1 \end{cases}$

$x = 0 \rightarrow e_1 = \alpha_0$

$x = 1 \rightarrow e_2 = \alpha_0 - \beta_0$

Détermination des coefficients:

- $pour\ x = 0 : \begin{cases} C_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ C_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} \\ C_3 = -\frac{1}{\sqrt{3}} \end{cases}$

donc: $\emptyset_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}\,(\varphi_1 + \varphi_2 - \varphi_3)$

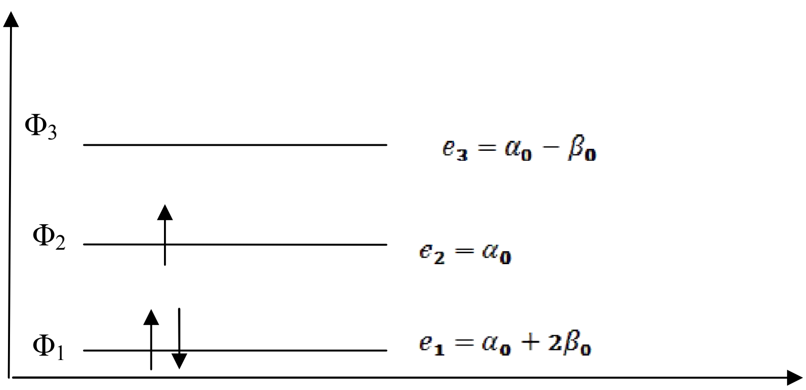
- $pour\ x = 1 : \begin{cases} C_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} \\ C_2 = 0 \\ C_3 = -\frac{1}{\sqrt{2}} \end{cases}$

donc: $\emptyset_1 = \frac{1}{\sqrt{2}}\,(\varphi_1 - \varphi_3)$

Tableau récapitulatif :

x	C_1	C_2	C_3	v_k
-2	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	2
0	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$\frac{1}{\sqrt{3}}$	$-\frac{1}{\sqrt{3}}$	1
1	$\frac{1}{\sqrt{2}}$	0	$-\frac{1}{\sqrt{2}}$	0

Diagramme énergétique :



Les grandeurs énergétiques:

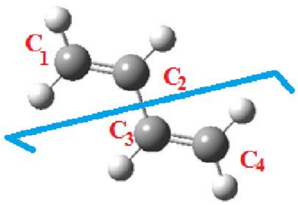
$E_{\pi} = 3\,a_0 + 4\beta_0$

$E_{\pi}^{L} = 3\,a_0 + 3\,\beta_0$

$E_R = \beta_0$

$E_R^S = 0.33\,\beta_0$

- **Butadiène**



Déterminant séculaire:

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

- La solution symétrique :

$\begin{cases} C_1 = C_4 \\ C_2 = C_3 \end{cases}$

Le déterminant réduit: $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$

$x\,(x+1) - 1 = 0$

donc: $\begin{cases} x = 0.618 \\ x = -1.618 \end{cases}$

$x = -1.618 \rightarrow e_1 = a_0 + 1.618\beta_0$

$x = 0.618 \rightarrow e_3 = a_0 - 0.618\beta_0$

Détermination des coefficients:

- $pour\ x = -1.618 : \begin{cases} C_1 = 0.372 = C_4 \\ C_2 = 0.602 = C_3 \end{cases}$

donc: $\emptyset_1 = 0.372\,(\varphi_1 + \varphi_4) + 0.602\,(\varphi_2 + \varphi_3)$

- $pour\ x = 0.618 : \begin{cases} C_1 = 0.602 = C_4 \\ C_2 = -0.372 = C_3 \end{cases}$

donc: $\emptyset_3 = 0.602\,(\varphi_1 + \varphi_4) - 0.372\,(\varphi_2 + \varphi_3)$

- La solution antisymétrique :

$\begin{cases} C_1 = -C_4 \\ C_2 = -C_3 \end{cases}$

Le déterminant réduit: $\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & x-1 \end{vmatrix} = 0$

$x^2 - x - 1 = 0$

donc: $\begin{cases} x = -0.618 \\ x = 1.618 \end{cases}$

$x = -0.618 \rightarrow e_2 = a_0 + 0.618\beta_0$

$x = 1.618 \rightarrow e_4 = a_0 - 1.618\beta_0$

Détermination des coefficients:

- $pour\ x = -0.618 : \begin{cases} C_1 = 0.602 = -C_4 \\ C_2 = 0.372 = -C_3 \end{cases}$

donc: $\emptyset_2 = 0.602\,(\varphi_1 - \varphi_4) + 0.372\,(\varphi_2 - \varphi_3)$

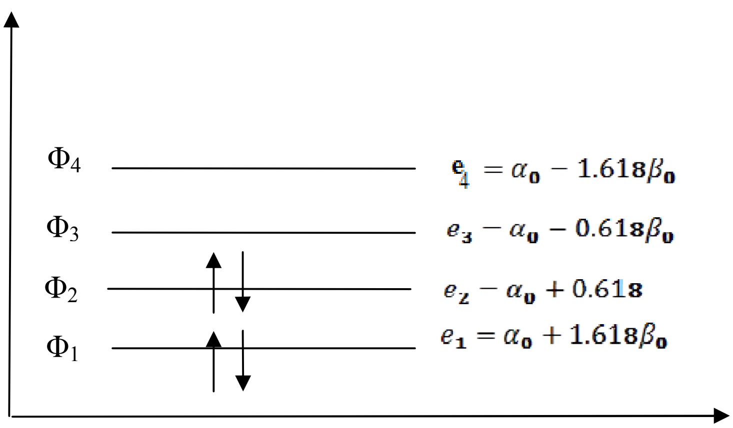
- $pour\ x = 1.618 : \begin{cases} C_1 = 0.372 = -C_4 \\ C_2 = -0.602 = -C_3 \end{cases}$

donc: $\emptyset_4 = 0.372\,(\varphi_1 - \varphi_4) - 0.602\,(\varphi_2 - \varphi_3)$

Tableau récapitulatif :

x	C_1	C_2	C_3	C_4	ν_k
1.618	0.372	-0.602	0.602	-0.372	0
0.618	0.602	-0.372	-0.372	0.602	0
-0.618	0.602	0.372	-0.372	-0.602	2
-1.618	0.372	0.602	0.602	0.372	2

Diagramme énergétique:



Les grandeurs énergétiques:

$E_\pi = 4\alpha_0 + 4.472\beta_0$

$E_\pi^L = 4\alpha_0 + 4\beta_0$

$E_R = 0.472\beta_0 < 0$

$E_R^S = 0.118\beta_0$

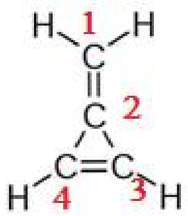
Exercice 2

Retrouvez à partir de déterminant de Hückel, les formules développées des molécules conjuguées correspondantes :

$$\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 1 & x \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 & 1 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & x & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 1 & 0 & x \end{vmatrix} \qquad \begin{vmatrix} (x+1) & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \\ 0 & 1 & x & 0.8 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & (x+1) & 0 & 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix}$$

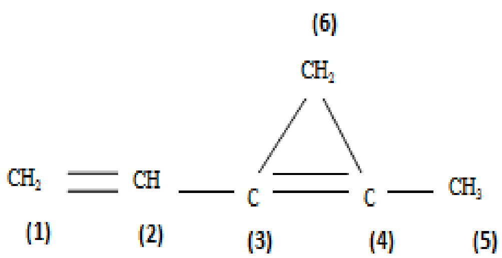
Solution

Molécule 1:



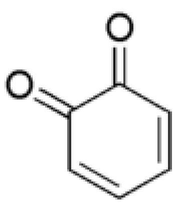
Méthylène cyclopropène

Molécule 2:



4-méthyle3-vinylcyclopropène

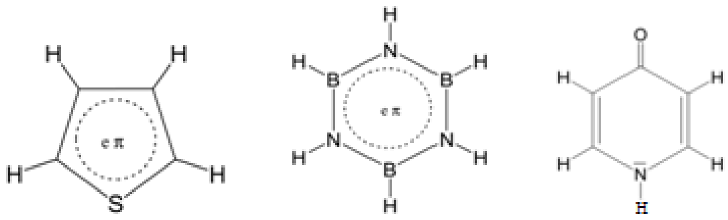
Molécule 3:



Orthoquinone

Exercice 3

Déterminez le nombre d'électron π dans chacune des molécules conjuguées suivantes :



Solution

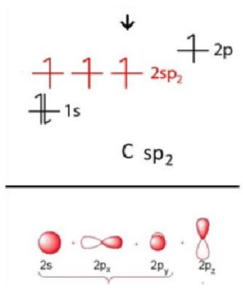
Molécule 1 :

La configuration électronique des atomes C et S:

L'état fondamental du carbone est :

$_6C$: $1S^2/2S^2\ 2P^2$ → ↑↓ | ↑ | ↑ |

On devait s'attendre que le carbone soit bivalent, alors que la **molécule 1** montre que les carbones sont de type AX_3, cela veut dire que l'atome du carbone est hybridé: sp^2. Il forme trois liaisons axiales mettant en jeu les hybrides. Il reste alors un électron célibataire sur l'orbitale pure **2p** qui peut former une liaison latérale avec un carbone voisin.



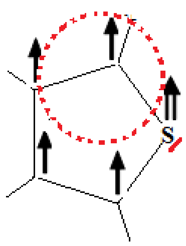
$_{16}S$ appartient au même groupe que l'oxygène, sa configuration électronique externe est :

↑↓ | ↑↓ | ↑ | ↑ Deux doublets et deux électrons célibataires.

$3S^2\ 3P^4$

- On représente une orbitale atomique (OA) à un électron par une flèche ↑
- Si l'OA possède un doublet sa représentation sera : ⇈
- Si l'OA est vide elle sera représentée par :

Nous aurons alors :

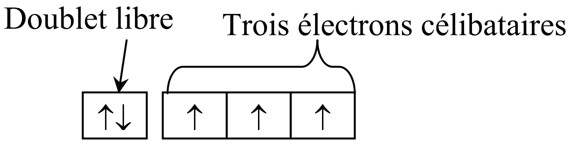


Nous avons 6 $e^-\pi$

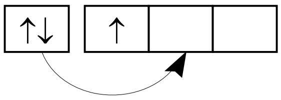
1 DNL

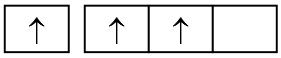
Molécule 2 :

$_7N : 1S^2/2S^2\ 2P^3$



L'azote va former aussi avec ses trois électrons célibataires trois liaisons π et il lui restera un doublet libre.

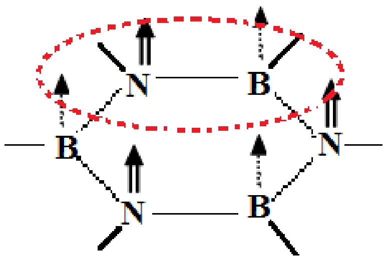
$_5B : 1S^2/2S^2\ 2P^1 \rightarrow$ 

$\rightarrow$ 

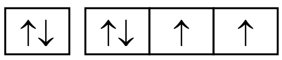
Le bore va former avec ses trois électrons célibataires trois liaisons σ et lui reste une lacune électronique (case vide).

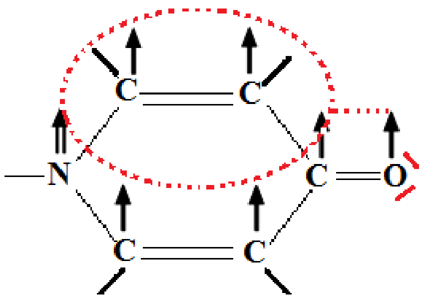
Donc le schéma du système π sera :

Nous avons 6 $e^-\pi$ et 0 DNL



Molécule 3 :

$_8O : 1S^2/2S^2\ 2P^4 \rightarrow$ 



Nous avons pour cette molécule :

8 $e^-\pi$

2DNL de l'O.

Exercice 4

a) Calculez en méthode de Hückel les énergies et les coefficients des OM de la molécule C_4H_4.

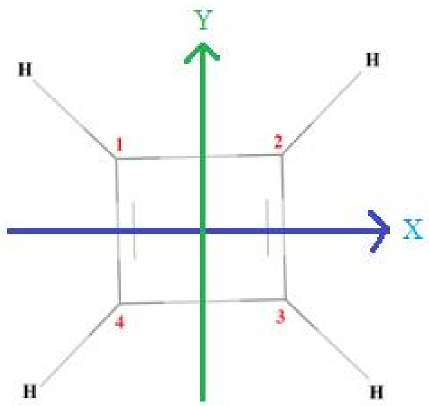
b) Même question pour la molécule $C_2H_4O_2$.

Données: $h_{\ddot{o}}= 2$, $k_{c\text{-}\ddot{o}} = 0.8$

Solution

a) Calcul des énergies et des coefficients de la molécule C_4H_4 ou cyclobutadiène en utilisant la méthode de Hückel.

- Calcul d'énergies:



Son déterminant est : $\begin{vmatrix} x & 1 & 0 & 1 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 1 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$

Cette molécule possède deux (02) plans de symétrie qu'on utilisera pour réduire le déterminant.

1-

$$\left.\begin{array}{l} \text{Selon Sx: } C_1 = C_4,\ C_2 = C_3 \\ \qquad\quad et \\ \text{Selon Sy: } C_1 = C_2,\ C_3 = C_4 \end{array}\right\} \Rightarrow \text{SxSy : } C_1=C_2=C_3=C_4.$$

On prend la $1^{ère}$ ligne et on additionne tous ses éléments, d'où |x+1+0+1|=0

$\Rightarrow$ $\boxed{x= -2}$

2-

$$\left.\begin{array}{l} \text{Selon Sx: } C_1 = C_4, C_2 = C_3 \\ \qquad\quad et \\ \text{Selon Ay: } C_1 = -C_2, C_3 = -C_4 \end{array}\right\} \Rightarrow \text{SxAy : } C_1=C_4=-C_2=-C_3.$$

On prend la $1^{ère}$ ligne (qui correspond à C_1) et on additionne le 1^{er} élément avec le $4^{ème}$ après on retranche le $2^{ème}$ ainsi que le $3^{ème}$, ce qui donne : |x+1-1-0|=0

$\Rightarrow$ $\boxed{x=0}$

3-

$$\left.\begin{array}{l} \text{Selon Ax: } C_1 = -C_4, C_2 = -C_3 \\ \qquad\quad et \\ \text{Selon Sy: } C_1 = C_2, C_3 = C_4 \end{array}\right\} \Rightarrow \text{AxSy : } C_1=C_2=-C_3=-C_4.$$

On prend toujours la 1ère ligne (qui correspond à C_1) et on additionne le 1er terme avec le 2ème après on retranche le 3ème ainsi que le 4ème, ce qui donne : |x+1-0-1|=0.

⇨ $\boxed{x=0}$

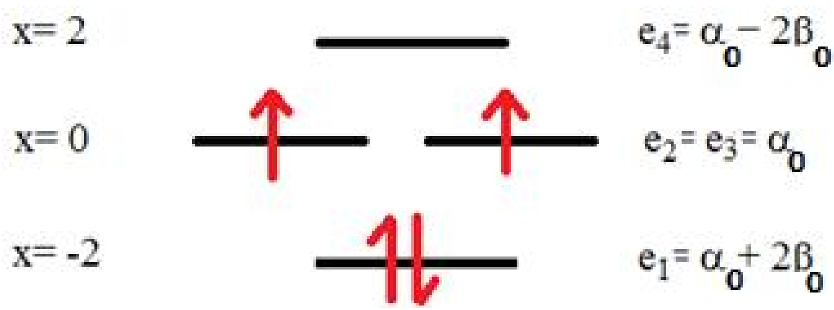
4-

$$\left.\begin{array}{l}\text{Selon Ax: } C_1 = -C_4,\ C_2 = -C_3 \\ \qquad\qquad et \\ \text{Selon Ay: } C_1 = -C_2,\ C_3 = -C_4\end{array}\right\} \Rightarrow \text{AxAy} : C_1 = -C_2 = C_3 = -C_4.$$

On prend la 1ère ligne, on retranche le 2ème terme du 1er après on ajoute le 3ème et on retranche le 4ème d'où : |x-1+0-1|=0.

=> $\boxed{x=2}$

Le digramme énergétique:



$E_\pi = 2e_1 + 2e_2 = 2(\alpha_0 + 2\beta_0) + 2\alpha_0 = 4\alpha_0 + 4\beta_0$.

- **Calcul des coefficients Ck:**

On utilise toujours la symétrie SxSy: le déterminant se réduit à $|x-2| = 0$.

Comme la condition de normalisation suffit pour déterminer les Ck.

Sachant que dans la méthode de Hŭckel la condition de normalisation est :

$$\sum_{r=1}^{n} C_{kr}^2 = 1$$

On peut écrire : $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$ et comme $C_1 = C_2 = C_3 = C_4$

On aura donc : $4C_1^2 = 1$ d'où $C_1 = 1/2 = 0.5$

$$C_1 = C_2 = C_3 = C_4 = 0.5 = 1/2$$

On raisonne de la même manière pour les rois (03) autres cas et on trouve :

Pour SxAy : $C_1 = C_4 = 1/2$ et $C_2 = C_3 = -1/2$

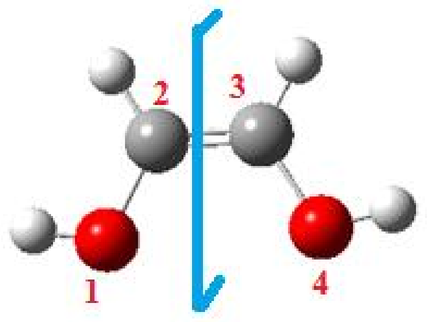
Pour AxSy : $C_1 = C_2 = 1/2$ et $C_3 = C_4 = -1/2$

Pour AxAy : $C_1 = C_3 = 1/2$ et $C_2 = C_4 = -1/2$

Tableau récapitulatif :

x	C_1	C_2	C_3	C_4	Symétrie	Nombre d'électrons
-2	1/2	1/2	1/2	1/2	SxSy	2
0	1/2	-1/2	-1/2	1/2	SxAy	1
0	1/2	1/2	-1/2	-1/2	AxSy	1
2	1/2	-1/2	1/2	-1/2	AxAy	0

2) La deuxième molécule $C_2H_2O_2$



- **Calcul d'énergies:**

Le déterminant est : $\begin{vmatrix} x+2 & 0.8 & 0 & 0 \\ 0.8 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 0.8 \\ 0 & 0 & 0.8 & x+2 \end{vmatrix} = 0$

On a un plan de symétrie donc on peut réduire cette matrice :

1) **Symétrie** : $C_1= C_4$ et $C_2=C_3$

On prend la 1ère et 2ème ligne et on ajout la 4ème colonne à la 1ère et la 3ème à la 2ème, ce qui conduit à :

$\begin{vmatrix} x+2 & 0.8 \\ 0.8 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \Rightarrow (x+2)(x+1) - (0.8)(0.8) = x^2 + 3x + 1.36 = 0$

$\Delta = b^2 - 4\,a.c$

$\Delta = 3.56 \rightarrow \sqrt{\Delta} = 1.89.$

Il y'a deux solutions, $x = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a} \rightarrow x = -0.56$ et

$x = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2a} \rightarrow x = -2.44$

2) **Antisymétrie** : $C_1= -C_4$ et $C_2 = -C_3$

On prend la 1ère et la 2ème ligne après on retranche de chaque ligne le 4ème terme du 1er et le 3ème du 2ème ce qui donne :

$\begin{vmatrix} x+2 & 0.8 \\ 0.8 & x-1 \end{vmatrix} = 0$ =>$(x+2)(x-1) - (0.8)(0.8) = x^2 + x - 2.64 = 0$

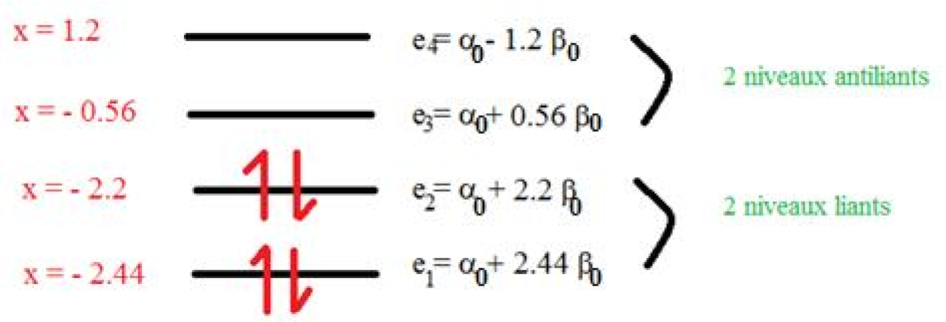
$\Delta = b^2 - 4\,a.c = 1^2 - 4\,(-2.64)\,(1) = 11.56$

$\Delta = 11.56 > 0$ l'équation admet deux solutions : $\sqrt{\Delta} = 3.4$

$x = \frac{-b+\sqrt{\Delta}}{2a}$ → **x= 1.2** et

$x = \frac{-b-\sqrt{\Delta}}{2a}$ → **x= – 2.2**

<u>Le diagramme énergétique sera :</u>



$E_\pi = 2e_1 + 2e_2 = 4\alpha_0 + 9.28\beta_0$

<u>Calcul des coefficients Ck :</u>

Symétrie :

$\begin{vmatrix} x+2 & 0.8 \\ 0.8 & x+1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0 \iff \begin{cases} (x+2)C_1 + 0.8C_2 = 0 & (1) \\ 0.8C_1 + (x+1)C_2 = 0 & (2) \end{cases}$

Condition de normalisation : $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 = 1$

Puisque $C_1 = C_4$ et $C_2 = C_3$, la condition de normalisation devient : $2C_1^2 + 2C_2^2 = 1$

On prend l'une des équations (1) ou (2) peut importe ave la condition de normalisation et on résout donc le système suivant :

$$\begin{cases} 0.8C_1 + (x+1)C_2 = 0 \quad => C_2 = -\dfrac{0.8}{x+1}C_1 \\ 2C_1^{\,2} + 2C_2^{\,2} = 2(C_1^{\,2} + C_2^{\,2}) = 1 \quad => (C_1^{\,2} + C_2^{\,2}) = 1/2 \end{cases}$$

En remplaçant C_2 avec sa valeur $(-\frac{0.8}{x+1}C_1)$ dans la condition de normalisation : $C_1^{\,2} + (-\frac{0.8}{x+1}C_1)^2 = 1/2$ d'où $C_1 = \sqrt{\frac{0.5}{1+\frac{0.64}{(x+1)^2}}}$

Pour x = – 2.44 => $C_1 = 0.62$ et $C_2 = 0.34$

Pour x = – 0.56 => $C_1 = 0.34$ et $C_2 = 0.62$

Antisymétrie:

$$\begin{vmatrix} x+2 & 0.8 \\ 0.8 & x-1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0 \iff \begin{cases} (x+2)C_1 + 0.8C_2 = 0 \quad (1) \\ 0.8C_1 + (x-1)C_2 = 0 \Rightarrow C_2 = -\frac{0.8}{x-1}C_1 \quad (2) \\ (C_1{}^2 + C_2{}^2) = \frac{1}{2} \; condition\ de\ normalisation \end{cases}$$

En remplaçant dans la condition de normalisation, on obtient:

$C_1{}^2 + (-\frac{0.8}{x-1}C_1)^2 = 1/2$ d'où $C_1 = \sqrt{\frac{0.5}{1+\frac{0.64}{(x-1)^2}}}$

Pour x = –2.2 => $C_1 = 0.69$ et $C_2 = 0.17$

Pour x = 1.2 => $C_1 = 0.17$ et $C_2 = -0.69$

Tableau récapitulatif:

x	C_1	C_2	C_3	C_4	Symétrie	Nombre d'électrons
–2.44	0.62	0.34	0.34	0.62	S	2
–2.2	0.69	0.17	– 0.17	– 0.69	A	2
–0.56	0.34	−0.62	−0.62	0.34	S	0
1.2	0.17	−0.69	0.68	– 0.17	A	0

Exercice5

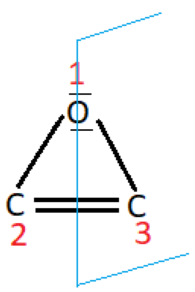
Soit la molécule C_2H_2O

a) Déterminer les expressions des OM de cette molécule selon la méthode de Hückel.

b) Calculer les différents indices de liaisons, ainsi que les charges électroniques nettes des différents atomes. Conclure

Solution

1)



Comme $h_{\ddot{O}}=2$ et $h_{C\ddot{O}}=0.8$

Le déterminant séculaire sera :

$$\begin{vmatrix} x+2 & 0.8 & 0.8 \\ 0.8 & x & 1 \\ 0.8 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Solution symétrique : C_1 ; $C_2=C_3$

Le déterminant se réduit à

$$\begin{vmatrix} x+2 & 1.6 \\ 0.8 & x+1 \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad (x+2)(x+1)-0.8*1.6=0$$

$x^2+3x+0.72=0$, Donc $\Delta=b^2-4ac = 9-4*0.72 = 6.12$

x_1= -0.263

x_2= -2.737

Solution antisymétrique: $C_1=0$; $C_2=-C_3$

$|x-1|=0 \Rightarrow$ **x=1**

<u>Détermination des OM</u>:

Solution symétrique

$$\begin{vmatrix} x+2 & 1.6 \\ 0.8 & x+1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \end{vmatrix} = 0 \quad \Rightarrow \quad \begin{cases} (x+2)C_1 + 1.6C_2 = 0 & \textbf{(1)} \\ 0.8C_1 + (x+1)C_2 = 0 & \textbf{(2)} \end{cases}$$

On remplace **(2)** par la condition de normalisation :

$C_1^2 + 2C_2^2 = 1$ **(3)** (Car $C_2=C_3$)

L'équation **(1)** nous donne : $\boldsymbol{C_2 = -\frac{X+2}{1.6}C_1}$ **(4)**

On remplaçant dans l'équation **(3)** C_2 par $-\frac{X+2}{1.6}C_1$

On obtient $C_1^2 + 2\frac{(X+2)^2}{2.56}C_1^2 = 1 \Rightarrow \boldsymbol{C_1 = \sqrt{\frac{1.28}{1.28+(X+2)^2}}}$

Pour x =-2.737 $\Rightarrow$ $C_1=0.8379$

En remplaçant C_1 par sa valeur dans la relation **(4)**

On trouve $C_2=0.3859=C_3$

Pour x =-0.263 on obtient $C_1=0.5458$ et $C_2=-0.5925=C_3$

Solution antisymétrique: $C_1= 0$; $C_2 = -C_3$ et **X=1**

Dans ce cas, on utilise juste la condition de normalisation : $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 = 1$

Comme $C_1=0$ et $C_2=-C_3$ On aura : $2C_2^2 = 1 \Rightarrow C_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}=0.7071=-C_3$

Tableau récapitulatif :

x	C_1	C_2	C_3	nbr d'électron
x= -2.737	0.8379	0.3859	0.3859	2
x= -0.263	0.5453	-0.5925	-0.5925	2
x=1	0	0.7071	-0.7071	0

2) **Matrice densité P** : dont les éléments sont : P_{11}, P_{22}= P_{33} (par symétrie), P_{12}=P_{13} et P_{23}

- $P_{11}=2C_{11}^2+2C_{12}^2$ [Les 2 OM $\Phi_1$et Φ_2 contiennent chacune 2e$^-$($\nu_K = 2$)]
- $P_{11}=2(0.8379)^2+2(0.5453)^2=2$ **$P_{11}=2$**
- $P_{22}=2(0.3859)^2+2(-0.5925)^2=1=P_{33}$ **$P_{22}=P_{33}=1$**
- $P_{12}=2(0.8379)(0.3859)-2(0.5453)(0.5925)=0=P_{13}$ **$P_{12}=P_{13}=0$**
- $P_{23}=2(0.3859)^2+2(0.5925)^2=1$ **$P_{23}=1$**

Calcul des charges : en méthode de Hückel les S_{ts} sont nuls donc :

$C_1=Z_1-P_{11}$ avec Z_1= 2 (L'oxygène intervient avec $2e^-_{\pi}$), $C_1=2-2=0$

$C_2=Z_2-P_{22}$ avec Z_2=1(Le C_2 contribue avec $1e-_{\pi}$), $C_2=1-1=0$

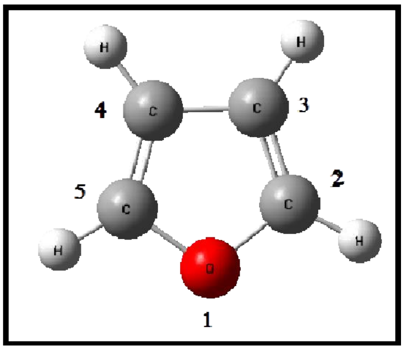
$C_3=Z_3-P_{33}$ avec Z_3=1(Le C_3 contribue avec $1e-_{\pi}$), $C_3=1-1=0$

En conclusion, on peut dire que la molécule est bien localisée car il n'y a aucune charge sur les atomes et que $P_{12}=P_{13}=0$ et $P_{23}=1$. Ce que signifie que la double liaison est localisée entre les e$^-$ 2 et 3.

Exercice 6

Nous avons la molécule de furane, de façon détaillée, calculer avec la méthode simple de Hückel les énergies et les coefficients de cette molécule.

Solution



Matrice de Hückel

$$\begin{vmatrix} h_{\dot{O}} & h_{c-o} & 0 & 0 & h_{c-o} \\ h_{c-o} & h_c & h_{c-c} & 0 & 0 \\ 0 & h_{c-c} & h_c & h_{c-c} & 0 \\ 0 & 0 & 0 & h_c & h_{c-c} \\ h_{c-o} & 0 & 0 & h_{c-c} & h_c \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} 2 & 0,8 & 0 & 0 & 0,8 \\ 0,8 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & 0 & 1 \\ 0,8 & 0 & 0 & 1 & 0 \end{vmatrix}$$

Déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} 2+x & 0,8 & 0 & 0 & 0,8 \\ 0,8 & x & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 & x & 1 \\ 0,8 & 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} = 0$$

Détermination des énergies en MH (xk) :

❖ **Solution symétrie :**

$C_1=C_1$; $C_2= C_5$; $C_3= C_4$

$$\Delta= \begin{vmatrix} 2+x & 1.6 & 0 \\ 0.8 & x & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} = 0$$

$$(2+x)\big(x(x+1)\big) - 1.6\big(0.8(x+1)\big) = 0$$

$$x^3 + 3x^2 - 0.28x - 3.28 = 0$$

$$\Rightarrow \begin{cases} x = 0,948 \\ x = -2,633 \\ x = -1,314 \end{cases}$$

❖ **Solution antisymétrie :**

$C_1=-C_1 \Rightarrow C_1= 0$; $C_2= -C_5$; $C_3= -C_4$

On enlève la colonne (1) et les lignes(1), (4) et(5) et on retranche les colonnes (2)-(5) et (3)-(4)

$$\Delta= \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & (x-1) \end{vmatrix} = 0$$

$$(x(x-1) - 1) = 0$$

$$x^2 - x - 1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} x = -0.6180 \\ x = 1.618 \end{cases}$$

Donc les valeurs de x_k sont :

x_1	-2,633
x_2	-1,314
x_3	-0,618
x_4	+0,948
x_5	+1,618

<u>Déterminations des orbital moléculaire</u> :

Condition de normalisation : $C_1^2 + C_2^2 + C_3^2 + C_4^2 + C_5^2 = 1$

Solution symétrie : C_1=C_1 ; C_2= C_5 ; C_3= C_4

$$\rightarrow C_1^2 + 2C_2^2 + 2C_3^2 = 1 \quad (1)$$

Le déterminant séculaire devient :

$$\begin{vmatrix} 2+x & 1.6 & 0 \\ 0.8 & x & 1 \\ 0 & 1 & x+1 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \begin{cases} (x+2)C_1 + 1{,}6C_2 = 0 & (2) \\ C_2 + (x+1)C_3 = 0 & (3) \end{cases}$$

$$(2) \rightarrow C_1 = \frac{-1{,}6C_2}{(x+2)} \quad ; \quad (3) \rightarrow \quad C_3 = \frac{-C_2}{(x+1)}$$

$$(1) \rightarrow C_2^2 \left[\left(\frac{1{,}6}{x+2} \right)^2 + 2 + \frac{2}{(x+1)^2} \right] = 1$$

Solution antisymétrie : C_1=-C_1 =>C_1= 0 C_2= -C_5 ; C_3= -C_4

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & (x-1) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_2 \\ C_3 \end{vmatrix} = 0 \rightarrow \left\{ \begin{matrix} C_2 + (x-1)C_3 = 0 & (4) \\ xC_2 + C_3 = 0 & (5) \end{matrix} \right\}$$

$$(4) \rightarrow C_3 = \frac{-C_2}{(x-1)}$$

$$(1) \rightarrow C_2^2 \left[2 + \frac{2}{(x-1)^2} \right] = 1$$

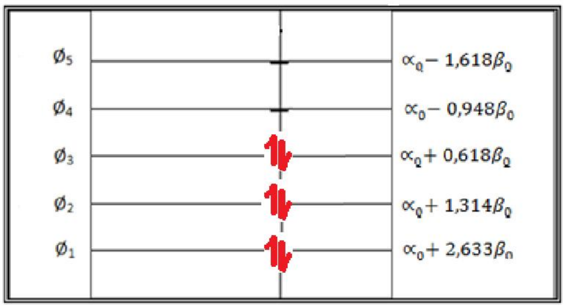
Nous avons cinq orbitales moléculaires, combinaison linéaire des orbitales atomiques :

$$\emptyset_k = \sum_{t=1}^{5} C_{tk}\, \varphi_t$$

<u>Tableau récapitulatif</u> :

	C_1	C_2	C_3	C_4	C_5	x_k	e_k	v_k
$\emptyset_1$	0,8360	0,3309	0,2026	0,2026	0,3309	-2,633	$\propto_0 + 2{,}633\beta_0$	2
$\emptyset_2$	-0,4435	0,1901	0,6046	0,6046	0,1901	-1,314	$\propto_0 + 1{,}314\beta_0$	2
$\emptyset_3$	0,0000	-0,6015	-0,3717	0,3717	0,6015	-0,618	$\propto_0 + 0{,}618\beta_0$	2
$\emptyset_4$	-0,3231	0,5953	-0,3056	-0,3056	0,5953	0,948	$\propto_0 - 0{,}948\beta_0$	0
$\emptyset_5$	0,0000	0,3717	-0,6015	0,6015	-0,3717	1,618	$\propto_0 - 1{,}618\beta_0$	0

Diagramme énergétique:



Description énergétique:

- **Energie totale E_π:**

$$E_\pi = 2e_1 + 2e_2 + 2e_3 \,,$$

$$E_\pi = 2(\propto_0 + 2{,}633\beta_0) + 2(\propto_0 + 1{,}314\beta_0) + 2(\propto_0 + 0{,}618\beta_0) \Rightarrow \quad E_\pi = 6\propto_0 + 9{,}13\beta_0$$

- **Energie de résonnance $\mathbf{E_\pi^R}$:**

$$E_\pi^R = E_\pi - E_\pi^L \quad , \quad E_\pi^L = 2E_{\pi(c=c)} + E_{\pi\ddot{o}}$$

$$E_\pi^L = 2(2\propto_0 + 2\beta_0) + (2\propto_0 + 4\beta_0)$$

$$E_\pi^L = 6\propto_0 + 8\beta_0$$

$$E_\pi^R = 6\propto_0 + 9{,}13\beta_0 - 6\propto_0 - 8\beta_0$$

$$E_\pi^R = 1{,}13\beta_0$$

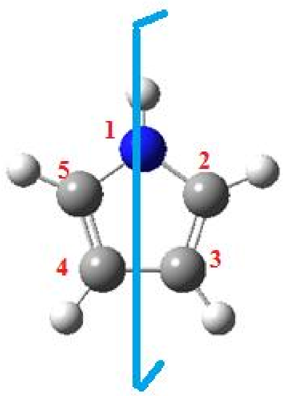
- **Energie de résonnance spécifique E_R^S :**

$$E_R^S = \frac{E_\pi^R}{n} = \frac{1{,}13\beta_0}{6} = 0{,}1883\beta_0$$

Exercice 7

Etudier la molécule de pyrole C_4H_5N (méthode explicite) en utilisant la méthode de Hückel.

Solution



Matrice de Hückel:

$$\begin{vmatrix} x+h_N & k_{C-N} & 0 & 0 & k_{C-N} \\ k_{C-N} & x+h_C & k_{C-C} & 0 & 0 \\ 0 & k_{C-C} & x+h_C & k_{C-C} & 0 \\ 0 & 0 & k_{C-C} & x+h_C & k_{C-C} \\ k_{C-N} & 0 & 0 & k_{C-C} & x+h_C \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \\ C_4 \\ C_5 \end{vmatrix} = 0$$

$h_C=0$, $k_{c-c}= 1$ et $h_N=1.5$, $k_{c-N}=0.8$

Résolution de l'équation pour déterminer la symétrie:

On a un plan de symétrie : [Y]

Symétrie:

Déterminant du Hückel:

$$\begin{cases} C_1 = C_1 \\ C_2 = C_5 \\ C_3 = C_4 \end{cases} \qquad \begin{vmatrix} (x+1.5) & 1.6 & 0 \\ 0.8 & x & 1 \\ 0 & 1 & (x+1) \end{vmatrix} = 0$$

Énergies:

$$(X^2 + 3.51X + 2.75)\,(X - 1.01) = 0 \Rightarrow \begin{cases} X = -\,2.32 \\ X = -\,1.19 \\ X = \ 1.01 \end{cases}$$

Antisymétrie:

Déterminant du Hückel:

$$\begin{cases} C_1 = -\,C_1 = 0 \\ C_2 = -\,C_5 \\ C_3 = -\,C_4 \end{cases} \qquad \begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & (x-1) \end{vmatrix} = 0$$

Énergies:

$$X^2 - X - 1 = 0 \Rightarrow \begin{cases} X = -\,0.62 \\ X = \ 1.62 \end{cases}$$

Diagramme énergétique :

$(X = 1.62)$ $\quad e_5 = \alpha_0 - 1.62\beta_0$

$(X = 1.01)$ $\quad e_4 = \alpha_0 - 1.01\beta_0$

$(X = -0.62)$ $\quad e_3 = \alpha_0 + 0.62\beta_0$

$(X = -1.19)$ $\quad e_2 = \alpha_0 + 1.19\beta_0$

$(X = -2.32)$ $\quad e_1 = \alpha_0 + 2.32\beta_0$

Les orbitales:

Symétrie:

$$\begin{vmatrix} (x+1.5) & 1.6 & 0 \\ 0.8 & x & 1 \\ 0 & 1 & (x+1) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_1 \\ C_2 \\ C_3 \end{vmatrix} = 0$$

Condition de normalisation : $\sum_{i=1}^{n} C_i^2 = 1$

$$\begin{cases} (x+1.5)C_1 + 1.6C_2 = 0 \\ C_2 + C_3(x+1) = 0 \\ C_1^2 + 2C_2^2 + 2C_3^2 = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_1 = \dfrac{-1.6C2}{(x+1.5)} \\ C_3 = \dfrac{-C2}{(x+1)} \\ C_2 = \dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{2.56}{(x+1.5)^2} + 2 + \dfrac{2}{(X+1)^2}}} \end{cases}$$

Antisymétrie:

$$\begin{vmatrix} x & 1 \\ 1 & (x-1) \end{vmatrix} \begin{vmatrix} C_2 \\ C_3 \end{vmatrix} = 0$$

$$\begin{cases} C_2 x + C_3 = 0 \\ 2C_2^2 + 2C_3^2 = 1 \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} C_2 = \dfrac{-C3}{X} \\ C_3 = \dfrac{1}{\sqrt{\dfrac{2}{x^2} + 2}} \end{cases}$$

Tableau récapitulatif :

e_k	ν_k	$(\varphi_1)\ C_1$	$(\varphi_2)\ C_2$	$(\varphi_3)\ C_3$	$(\varphi_4)\ C_4$	$(\varphi_5)\ C_5$	φ_k/Φ_k
$\alpha_0+2.32\beta_0$	2	0.7400	0.3791	0.2873	0.2873	0.3791	Φ_1
$\alpha_0+1.19\beta_0$	2	- 0.5588	0.1087	0.5763	0.5763	0.1087	Φ_2
$\alpha_0+0.62\beta_0$	2	0	0.6015	0.3717	- 0.3717	- 0.6015	Φ_3
$\alpha_0-1.01\beta_0$	0	- 0.3744	0.5869	- 0.2933	- 0.2933	0.5869	Φ_4
$\alpha_0-1.62\beta_0$	0	0	- 0.3717	0.6015	- 0.6015	0.3717	Φ_5

Energie total:

$$E_\pi = 2e_1+2e_2+2e_3 = 2\ (\alpha_0+2.32\beta_0) + 2\ (\alpha_0+1.19\beta_0) + 2\ (\alpha_0+0.62\beta_0)$$

$$\Rightarrow \boxed{E_\pi = 8\ \alpha_0 + 8.26\ \beta_0 \quad \rightarrow \text{Système délocalisé}}$$

Exercice 8

a) Donner l'expression du déterminant de Hückel étendue relatif aux molécules:

F_2 et H_3 (triangle équilatéral).

b) Expliquez comment déterminer les éléments matrices h_{ts} et h_{tt}, et S_{ts} tout en identifiant ceux qui sont nuls.

Solution

a) - F_2

$_9F$: $1s^2/2s^2\ 2p^5$

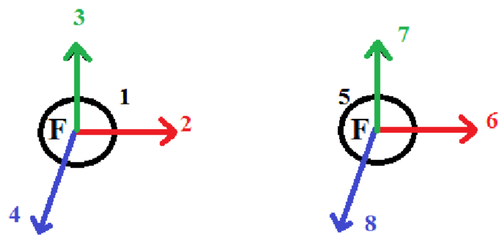
Dans chaque atome de F les e^- de valence se trouvent sur les OA 2s, $2p_x$, $2p_y$, et $2p_z$. On aura donc en tout 8 OA qu'on numérotera de 1 à 8.

1 et 5 → OA 2s

2 et 6 → OA $2p_z$

3 et 7 → OA $2p_y$

4 et 8 → OA $2p_x$



Le déterminant aura la forme suivante :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - e\,S_{11} & h_{12} - e\,S_{12} & h_{13} - e\,S_{13} & \ldots\ldots\ldots & h_{18} - e\,S_{18} \\ h_{21} - e\,S_{21} & h_{22} - e\,S_{22} & h_{23} - e\,S_{23} & \ldots\ldots\ldots & h_{28} - e\,S_{28} \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ h_{81} - e\,S_{81} & h_{82} - e\,S_{82} & h_{83} - e\,S_{83} & \ldots\ldots\ldots. & h_{88} - e\,S_{88} \end{vmatrix}$$

Avec :

$h_{rr} = - I_r$ / I_r : potentiel d'ionisation de OA_r.

$h_{rs} = -\frac{1}{2}k\,(I_r + I_s)\,S_{rs}$ avec S_{rs} : recouvrement entre les OA r e s.

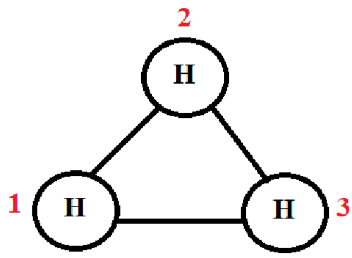
(si $S_{rs} = 0 \rightarrow h_{rs} = 0$) avec k = 1.75.

De même :

$S_{11} = S_{22} = S_{33} = S_{44} = S_{55} = S_{66} = S_{77} = S_{88} = 1$ (les OA étant normées).

Tous les autres recouvrements S_{rs} sont nuls sauf S_{26}, S_{37}, S_{48}, S_{15}, S_{16}, S_{25} (on a toujours un recouvrement entre 2OAs, 2OAp_x, 2OAp_y et s-p_z et p_z-p_z)

- H_3 (triangulaire)



$_1H : 1s^1$

3H → 3OA 1s

Le déterminant sera :

$$\begin{vmatrix} h_{11} - e\,S_{11} & h_{12} - e\,S_{12} & h_{13} - e\,S_{13} \\ h_{21} - e\,S_{21} & h_{22} - e\,S_{22} & h_{23} - e\,S_{23} \\ h_{31} - e\,S_{31} & h_{32} - e\,S_{32} & h_{33} - e\,S_{33} \end{vmatrix}$$

$h_{11} = h_{22} = h_{33} = - I_{1s}$ (énergies d'ionisation de l'OA 1s).

$h_{12} = h_{21} = h_{13} = h_{31} = h_{23} = h_{32} = -\frac{1}{2}k(I_{1s} + I_{1s})S_{12}$.

$S_{11} = S_{22} = S_{33} = 1$ (fonctions normées).

Les 3 OA sont e type 1s et comme on sait que le recouvrement (1s/1s) n'est pas nul donc tous les S_{1s}sont différents de zéro → $S_{12} = S_{21} = S_{13} = S_{31} = S_{23} = S_{32} \neq 0$.

Exercice 9

Soit la fonction :

$\emptyset = 0.3825\ \varphi 1 + 0{,}4267\ \varphi 2 + 0{,}3825\ \varphi 3$

relative à l'ion H_3^+.

Déterminer les populations de recouvrement et les charges nettes.

On donne S_{12}= 0,6174 et S_{13}= 0,4191.

Solution

La fonction de l'OM liante de H_3^+ est :

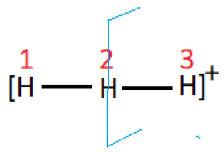
ϕ= 0,3825 φ_1 + 0,4267 φ_2 + 0,3825 φ_3

Avec S_{12}=0,6174 et S_{13}= 0,4191

On a : P_{11}= P_{33} (par symétrie) car:

Comme

$$P_{tt} = \sum_{k=1}^{m} \nu_k \, c_{tk}^2$$



m: dernière OM occupée, ν_k : nombre d'e$^-$ sur chaque OM (dans le cas de H_3^+, on a 2e$^-$, donc ils vont se mettre sur la 1ère OM)

On aura donc :

$P_{11}=2C_{11}^2=2*(0.3825)^2$, **$P_{11}=0.2926= P_{33}$**

$P_{22}=2C_{21}^2=2*(0.4267)^2$ **, $P_{22}=0.3642$**

$$P_{ts} = \sum_{k=1}^{m} \nu_k \, C_{tk} C_{sk}$$

s,t : numéros des OA, k: numéro de l'OM

$P_{12}=P_{23}$ (par symétrie)

$P_{12}=2C_{11}C_{21}=2*0.3825*0.4267=0.3264$, **$P_{12}=0.3264$**

$P_{13}=2C_{11}C_{31}=2*0.3825*0.3825=0.2926$, **$P_{13}=0.2926$**

La population de recouvrement entre OA est donné par:

$q_{ts}=2P_{ts}S_{ts}$

d'où :

$q_{12}=2P_{12}S_{12}=2*0.3264*0.6174=0.4030$, **$q_{12}=0.4030$**

$q_{13}=2P_{13}S_{13}=2*0.2926*0.4191=0.2453$, **$q_{13}=0.2453$**

La population orbitalaire est donné par:

$\mathbf{q_t = P_{tt} + \sum_{s \neq t} P_{ts} S_{ts}}$

Donc :

$q_1 = P_{11} + P_{12}S_{12} + P_{13}S_{13} = 0.6167$

$q_2 = P_{22} + P_{21}S_{21} + P_{23}S_{23} = 0.7672$

La population atomique globale est donnée par la relation :

$\mathbf{Q_T = \sum_{t \in T} q_t}$

t: OA et T : atome

Comme dans notre cas, chaque atome ne possède qu'une seule OA, on aura donc :

$Q_1 = q_1 = 0.6167$

$Q_2 = q_2 = 0.7672$

$Q_3 = q_3 = Q_1 = 0.6167$ (par symétrie)

En dernier, on calcule les charges nettes de chaque atome sachant que :

$\mathbf{C_T = Z_T - Q_T}$

D'où :

$C_1 = 1 - 0.6167 = C_3 = 0.3833$

$C_2 = 1 - 0.7672 = 0.2328$

$C_1 + C_2 + C_3 = 0.3833 + 0.2328 + 0.3833 \approx 1$

On retrouve bien la charge du cation H_3^+.

Chapitre 4 : Eléments de la théorie quantique de la réactivité chimique

Pour déterminer la réactivité d'une molécule conjuguée, on calcule :

$\mathbf{q_t}$: densité électronique d'une orbitale atomique.

$\boldsymbol{\varphi_t}$ $(\mathbf{q_t = P_{tt}})$

$\mathbf{C_t}$: charge $\mathbf{C_t = Z_t - q_t}$

$\mathbf{Z_t}$ **:** nombre d'électrons de valence de l'OA $\boldsymbol{\varphi_t}$.

$\mathbf{P_{ts}}$ **:** ordre de liaison.

$\mathbf{F_t}$ **:** indice de valence libre.

$\mathbf{F_t = \sqrt{3} - \sum_{ts} Pts}$

Si $\mathbf{C_t}$ augmente et $\mathbf{q_t}$ diminue → un site nucléophile (SN).

Si $\mathbf{C_t}$ diminue et $\mathbf{q_t}$ diminue → un site électrophile (SE).

Remarque :

$\mathbf{P_{ts} = 1}$ → liaison $\boldsymbol{\pi}$ localisée.

$\mathbf{P_{ts} = 0}$ → absence de liaison $\boldsymbol{\pi}$ entre les atomes t et s.

$\mathbf{0 < P_{ts} < 1}$ → liaison $\boldsymbol{\pi}$ délocalisée.

L'étude dynamique de systèmes conjugués consiste à utiliser l'état de transition d'une réaction.

On définit les électrons de localisation pour chaque site t (noté L_t).

$\mathbf{L_t^+ = M_\pi + M_\pi^+}$ (si le site est électrophile SE)

$\mathbf{L_t^- = M_\pi + M_\pi^-}$ (si le site est nucléophile SN)

$\mathbf{L_t^\bullet = M_\pi + M_\pi^\bullet}$ (si le site est radicalaire SR)

Avec : $\mathbf{M_\pi = -\sum_{k=1}^{m} \nu_k x_k}$ (ν : nombre d'électrons)

Plus $\mathbf{L_t}$ diminue plus la réaction se fera sur le site t est préférée.

Exercices

Exercice 1

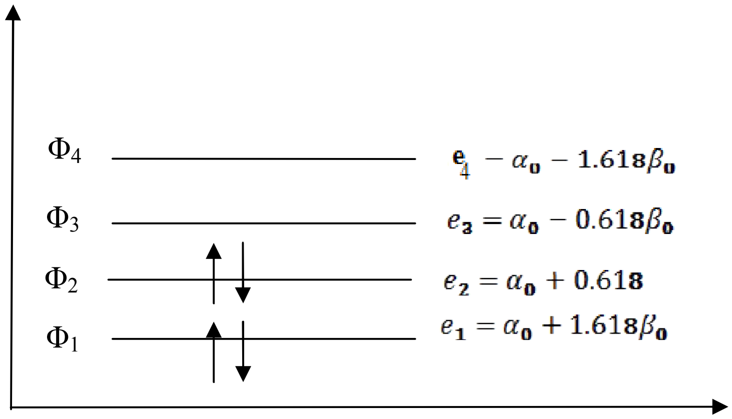
- Déterminez le site préférentiel lors d'une attaque nucléophile, électrophile ou radicalaire.

$$C^1=C^2-C^3=C^4$$

Solution

Par symétrie, on a : $L_1 = L_4$ **et** $L_2 = L_3$

Le diagramme énergétique de butadiène trouvé déjà en chapitre 3 est :



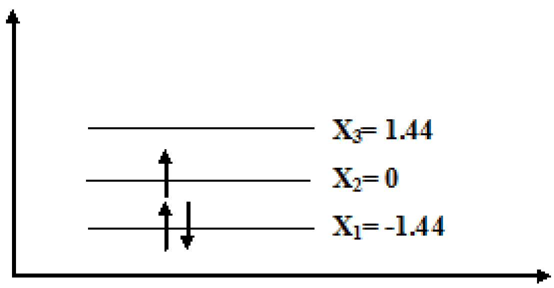
$E_\pi = 4\alpha_0 + 4.472\beta_0$

1/ Attaque de **X** sur l'atome **1** ou **4**

a : $C^1=C^2-C^3=C^4 + X^\bullet \rightarrow$ **X-C-C$^\bullet$-C=C** (3 électrons π)

L'état de transition correspond à un radical alkyl.

L'étude du radical alkyl par la méthode de Hückel (MH) a donné :



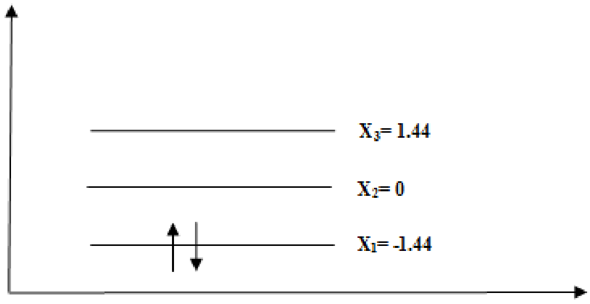
Radical alkyl : $E_\pi = 3\alpha + 2\sqrt{2}\,\beta$

$L_1^\bullet = M_\pi + M_\pi^\bullet = M_{\pi\ \text{Butadiène}} - M_{\pi\ \text{Radical alkyl}}$

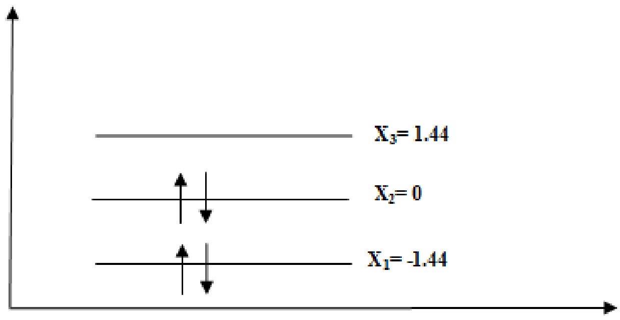
$L_1^{\bullet}$= 4.472 -2$\sqrt{2}$ = 1.644

b: C^1=C^2-C^3=C^4 + X^+ $\rightarrow$ X-C-C^+-C=C (radical alkyl avec 2 électrons π)

$L_1^+ = M_\pi + M_\pi^+$ =4.472 - 2$\sqrt{2}$ = 1.644



c: C^1=C^2-C^3=C^4 + X^- $\rightarrow$ X-C-C^--C=C (radical alkyl avec 4 électrons π)

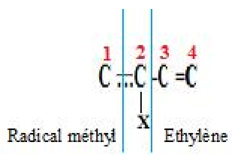


$L_1^- = M_\pi + M_\pi^-$ =4.472 - 2$\sqrt{2}$ = 1.644

On remarque : **$L_1^{\bullet} = L_1^+ = L_1^-$**

2/ Attaque de **X** sur l'atome **2** ou **3**

Dans ce cas l'état de transition est :



Pour le radical méthyl: x = 0
Pour l'éthylène: x = ±1
Comme x_2 = 0 et on a 2 électrons π pour X^+, 3 électrons π pour $X^{\bullet}$ et 4 électrons pour X^-,

On aura : **$M_\pi^+ = M_\pi^- = M_\pi^{\bullet}$**

$L_2^+ = L_2^- = L_2^{\bullet}$ = 4.472-2 = 2.472

On remarque que **$L_1 < L_2$** (En comparant les énergies de localisation dans les sites 1 et 2).

Donc le site 1est plus réactif que le site 2 quelque soit l'attaque (radicalaire, nucléophile ou électrophile).

<u>Exercice 2</u>

a) Calculer les énergies de la molécule propènal par la méthode Hückel.

b) Prévoir le site le plus électrophile

Solution

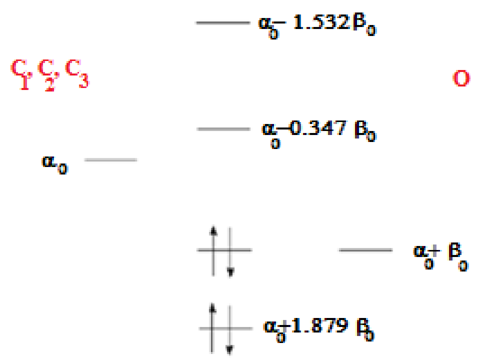
a) Etude des orbitales délocalisées du propènal

$$\mathbf{C_{(4)}H_2 = C_{(3)}H - C_{(2)}H = O_{(1)}}$$

Le déterminant séculaire appliqué aux 4 atomes donne :

$$\begin{vmatrix} x+1 & 1 & 0 & 0 \\ 1 & x & 1 & 0 \\ 0 & 1 & x & 1 \\ 0 & 0 & 1 & x \end{vmatrix} \rightarrow \begin{cases} e_1 = \alpha_0 + 1.879\,\beta_0 \\ e_2 = \alpha_0 + \beta_0 \\ e_3 = \alpha_0 - 0.347\,\beta_0 \\ e_4 = \alpha_0 - 1.532\,\beta_0 \end{cases}$$

Les solutions sont au nombre de 4, cela donne le diagramme énergétique suivant :



Cela nous donne une énergie électronique pour le système π égale à: $\mathbf{4\alpha_0 + 5.758\beta_0}$

Celle de l'éthane vaut $\mathbf{2\alpha_0 + 2\beta_0}$. L'énergie de résonance du propènal:

$$\mathbf{E_R = 4\alpha_0 + 5.758\beta_0 - (2\alpha_0 + 3.236\beta_0 + 2\alpha_0 + 2\beta_0) = 0.522\beta_0}$$

On constate d'autre part que la densité électronique est concentrée sur l'atome d'oxygène. Cherchons maintenant l'expression des OM π du propènal :

$$\begin{cases} (-1.879\,\beta_0 + \beta_0)C_1 + \beta_0 C_2 = 0 \\ (-1.879\,\beta_0)C_2 + \beta_0 C_1 + \beta_0 C_3 = 0 \\ (-1.879\,\beta_0)C_3 + \beta_0 C_2 + \beta_0 C_4 = 0 \\ (-1.879\,\beta_0)C_4 + \beta_0 C_3 = 0 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} (-0.879\,\beta_0)C_1 + \beta_0 C_2 = 0 \\ (-1.879\,\beta_0)C_2 + \beta_0 C_1 + \beta_0 C_3 = 0 \\ (-1.879\,\beta_0)C_3 + \beta_0 C_2 + \beta_0 C_4 = 0 \\ (-1.879\,\beta_0)C_4 + \beta_0 C_3 = 0 \end{cases}$$

$$\rightarrow \begin{cases} C_2 = 0.879\, C_1 \\ C_3 = 0.652\, C_1 \\ C_3 = 1.879\, C_4 \\ C_4 = 0.347\, C_1 \end{cases}$$

La fonction d'onde est normée : $\mathbf{C_1^2(1+0.879^2+0.652^2+0.347^2)}$

On en déduit :

C_1= 0.657, ψ_1=0.657 φ_1+ 0.577 φ_2 + 0.428 φ_3 + 0.228 φ_4

Faire de même pour les autres OM :

Ψ_2=0.577 φ_1- 0.577 φ_3 - 0.577 φ_4

Ψ_3=0.428 φ_1- 0.577 φ_2 - 0.228 φ_3 + 0.657 φ_4

Ψ_4=0.228 φ_1- 0.577 φ_2 + 0.657 φ_3 - 0.428 φ_4

b) Nous pouvons maintenant déterminer les densités de charges :

$q_{(O)} = 2\ x\ 0.657^2 + \ 2\ x\ 0.577^2 = 1.53$

$q_{(C_2)} = 2\ x\ 0.577^2 + \ 0\ x\ 0.577^2 = 0.67$

$q_{(C_3)} = 2\ x\ 0.482^2 + \ 2\ x\ 0.577^2 = 1.03$

$q_{(C_4)} = 2\ x\ 0.228^2 + \ 2\ x\ 0.577^2 = 0.77$

On constate que le C le plus électrophile est celui du carbonyle, suivi de près par le carbone en 4 (addition 1,4).

Les indices de liaison sont les suivants :

P(O-C_1) = 2 x 0.657 x 0.577 + 2 x 0.577 x 0 = 0.76
P(C_1-C_2) = 2 x 0.577 x 0.428 - 2 x 0.228 x 0 = 0.49
P(C_1-C_3) = 2 x 0.428 x 0.228 + 2 x 0.577 x 0.577 = 0.86

On remarque que l'apparition d'un caractère p pour la liaison C1-C2. De plus l'indice de liaison total est > 2 (2.12), ceci étant une nouvelle preuve du phénomène de résonance.

Chapitre 5 : Interaction orbitalaire des complexes organométalliques

Exercice 1

Les complexes octaédriques suivants sont caractérisés par l'intensité du champ cristallin créé par chaque type de ligand :

Complexes	ΔE (cm^{-1})
$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$	**10400**
$[Fe(CN)_6]^{3-}$	**35000**

ΔE mesurée en cm^{1-}, représente l'écart d'énergie entre les 2 groupes d'orbitales d dans le complexe. Les énergies d'appariement de 2 électrons dans une même orbitale d sont pour les ions Fe^{2+} et Fe^{3+} respectivement $17600 cm^{-1}$ et $29875 cm^{-1}$.

a) Indiquer pour chaque complexe le degré d'oxydation de métal.

b) Donner la structure électronique des complexes en représentant le diagramme d'énergie des orbitales d d'après le modèle de champ cristallin. En déduire les propriétés magnétiques de ces deux complexes (Fe: Z = 26).

Solution

a) Le degré d'oxydation :

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: x = +II (Fe^{2+})

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: x + 6(-1) = -3 => x = +III (Fe^{3+})

b) Fe Z = 26 [Ar] $3d^6 4s^2$

Fe^{2+} [Ar] $3d^6$

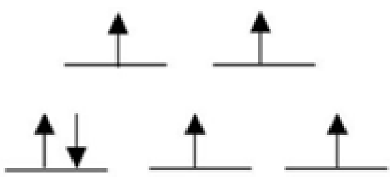
Fe^{3+} [Ar] $3d^5$

$[Fe(H_2O)_6]^{2+}$: E_{ap} > ΔE

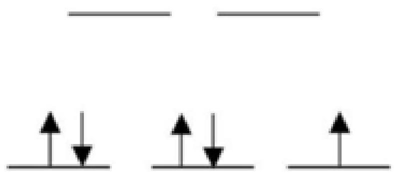
17600 > 10400cm-^{1}

$[Fe(CN)_6]^{3-}$: E_{ap} < ΔE

29873 < 35000cm^{-1}



4 e⁻ non appariés
paramagnétique



1 e⁻ non apparié
paramagnétique

Exercice 2

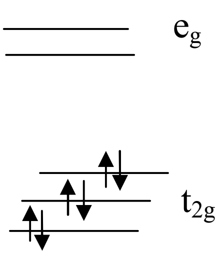
a) Les complexes à 18 électrons sont toujours soit fortement paramagnétiques, soit totalement diamagnétiques. Pourquoi ?

b) Les complexes qui dépassent la règle de l'octet (métaux d^8 par exemple pour des complexes à 20 électrons) sont en général des complexes à champs faible. Pourquoi ?

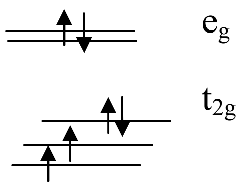
Solution

a) Un complexe octaédrique à 18 électrons pour <=> 12 électrons des ligands

+ 6 électrons du métal (d^6)



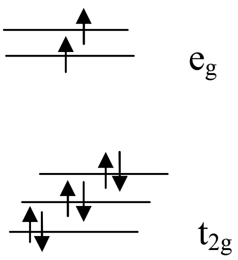
Ou

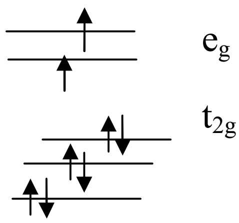


champs fort: diamagnétique — champs faible: paramagnétique

b) Un complexe octaédrique à 20 électrons pour <=> 12 électrons des ligands

+ 8 électrons du métal (d^8)





champs fort — champs faible

Le déplacement de la règle d'octet ne s'obtient que si elle est très peu couteuse en énergie, c'est-à-dire, Δ_0 très faible est indispensable.

Exercice 3

a) Donner la configuration électronique d^n du complexe $Cr(CO)_6$?

b) S'agit-il d'un complexe à champs fort ou à champs faible? En déduire sa configuration électronique fondamentale (bloc d)?

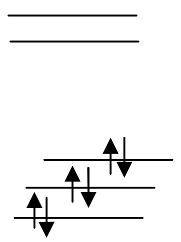
c) La réduction de ce complexe ne conduit pas au complexe $Cr(CO)^{6-}$ mais à $Cr(CO)^{5+}$ COgaz. Pourquoi ?

Solution

a) Le chrome ^{24}Cr : [Ar] $4s^2 3d^4$ => $Cr(CO)_6$ => NO = 0 (d^6)

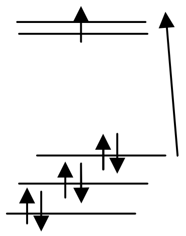
12 é neutres complexe à 18 é

b) CO est tout au bout de la série spectrochimique <=> champ fort.



Configuration $t_{2g}^6\ e_g^0$

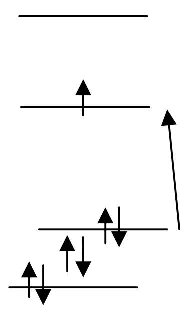
$Cr(CO)_6^-$



Il faut fournir Δ_0, valeur élevée pour l'électron supplémentaire se situerait sur une orbitale antiliante.

Le complexe serait un complexe à 19 électrons qui dépasse la règle de l'octet à taux élevé d'énergie.

c) $Cr(CO)_5^-$ est un complexe à 17 électrons qui demande moins d'énergie pour placer le 7ème électron, et qui ne dépasse pas la règle de l'octet.



<<< Δ_0 champ fort octaédrique.