

# Cours n°3

## Systemes polynucléaires

### Introduction

Une molécule est perçue dans la chimie comme des atomes et des liaisons.  
Une molécule est perçue dans la physique comme des noyaux et des électrons.

### Énergie moléculaire

#### Inventaire

- Z Cinétique du noyau et cinétique des électrons
- Z Attraction noyau/électrons
- Z Répulsion électrons/électrons
- Z Répulsion noyau/noyau

à Approximations :

Born-Oppenheimer : calcul de l'énergie des électrons pour une configuration donnée des noyaux.

Orbitale : la fonction d'onde multiélectronique est le produit de fonctions monoélectroniques ( orbitales moléculaires )

#### À quoi ressemblent les orbitales atomiques ?

Soit une molécule diatomique A-B :

- I À dissociation, les orbitales moléculaires tendent vers les orbitales atomiques des atomes isolés.
- I Au fur et à mesure que la distance AB diminue, les orbitales atomiques se transforment en orbitales moléculaires.

è On exprime les orbitales moléculaires en fonction des orbitales atomiques :

$$\hat{\psi}_i = \text{somme des } c_{0i} * \hat{a}_0$$

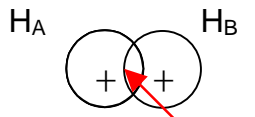
$\hat{\psi}_i$  = orbitale atomique numéro i

$c_{0i}$  = coefficient de l'orbitale atomique  $\hat{a}_0$  dans l'orbitale moléculaire i (  $0 < c < 1$  )

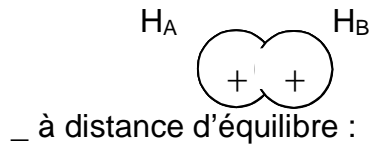
$\hat{a}_0$  = orbitale atomique numéro 0

#### Formes des orbitales moléculaires pour la molécule H<sub>2</sub>

\_ à grande distance :

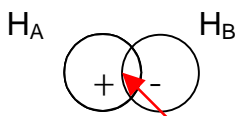


Recouvrement  
Positif  
(constructif)



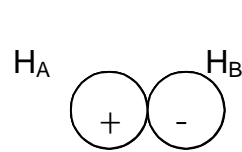
è

Orbitale moléculaire liante



Recouvrement  
Négatif  
(destructif)

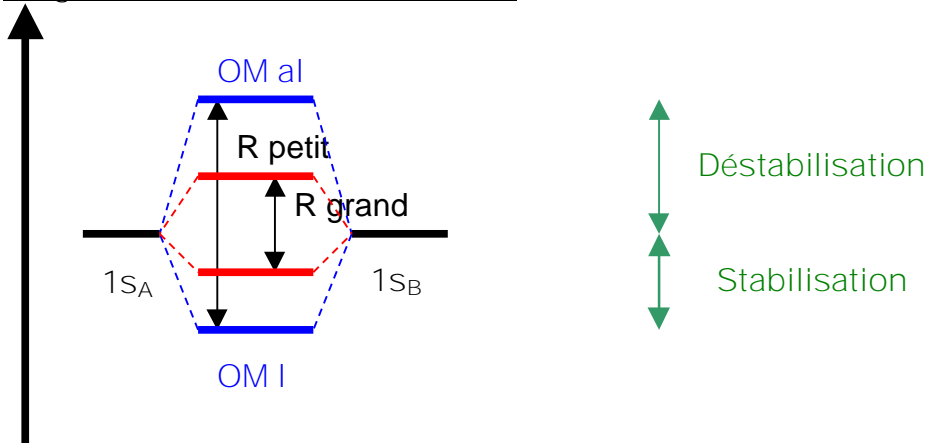
à



è

Orbitale moléculaire antiliante

Diagramme d'orbitale moléculaire :

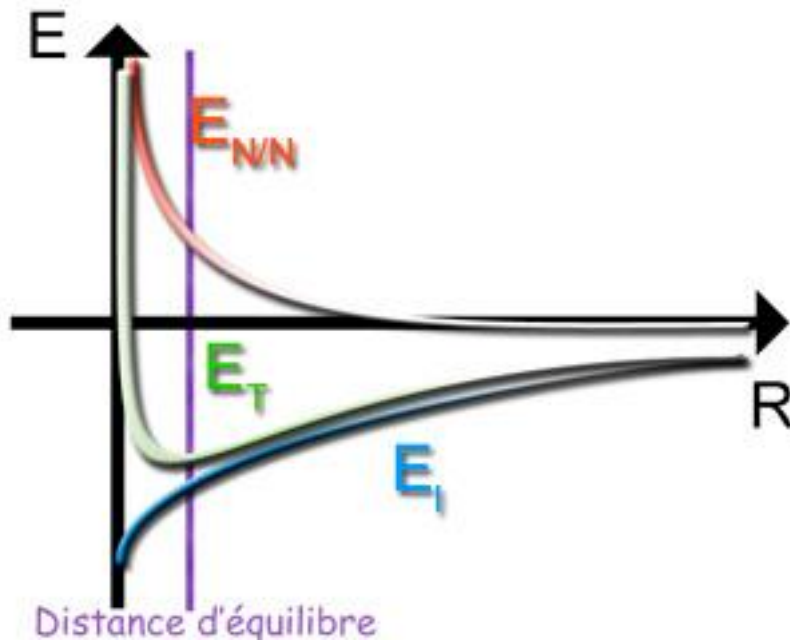


\_ Une orbitale moléculaire liante a une énergie plus basse que les orbitales atomiques qui la composent

\_ inversement pour les orbitales atomiques antiliantes

Remarque : La déstabilisation est toujours plus grande que la stabilisation.

è Il faut ajouter l'énergie de répulsion nucléaire



À partir de deux orbitales atomiques, on crée deux orbitales moléculaires ( $\hat{a}$  et  $\hat{a}^*$ ) soit de un à quatre électrons.

- e un électron :  $\hat{a}^1$  : stabilisation électronique
- e deux électrons :  $\hat{a}^2$  : encore plus stabilisée
- e trois électrons :  $\hat{a}^2\hat{a}^*1$  : moins stabilisée qu'à une électron
- e quatre électrons :  $\hat{a}^2\hat{a}^*2$  : non stabilisée

Ne pas oublier la répulsion entre les noyaux !

Ordre de liaison :

$$PL = (n_l - n_{al}) / 2$$

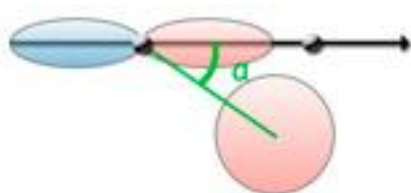
### Orbitales moléculaires

Recouvrement s-p :

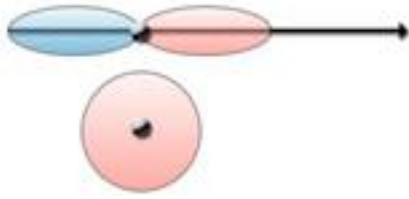
\_ Maximal selon l'axe



\_ Varie comme  $\cos \hat{N}$



\_ Nul à 90°



Recouvrement p-p :  
 \_ Recouvrement axial important

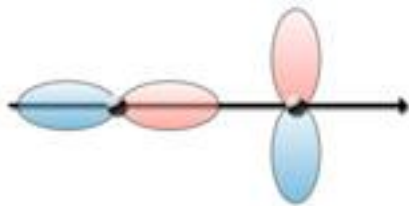


à qui forme une orbitale  $\hat{a}^*$

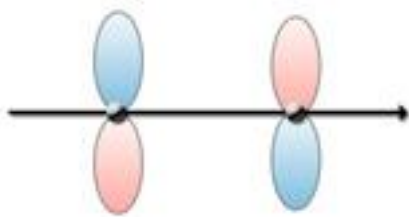


à ou une orbitale  $\hat{a}$

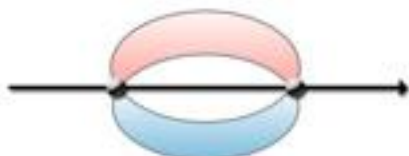
\_ nul à  $90^\circ$  :



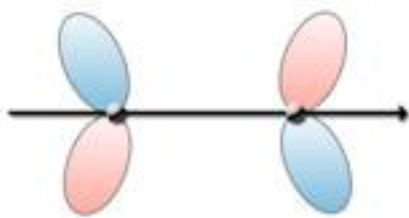
\_ Recouvrement latéral faible :



à qui forme une orbitale  $\hat{a}$



à ou une orbitale  $\hat{a}^*$



## Diagramme d'orbitale moléculaire

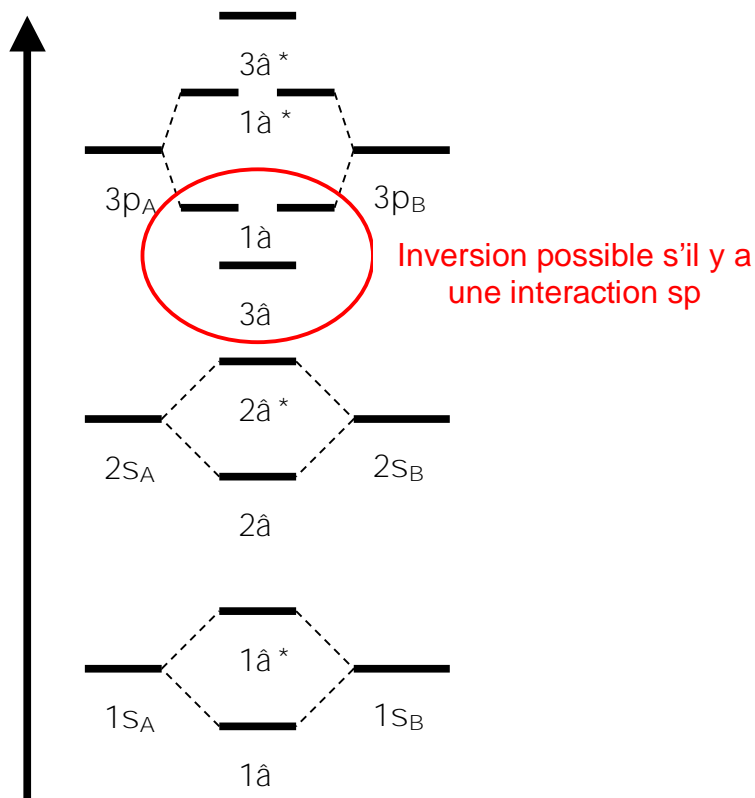


Diagramme de  $N_2$  :  
 $1\hat{a}^2 1\hat{a}^{*2} 2\hat{a}^2 2\hat{a}^{*2} 1\hat{a}^4 3\hat{a}^2$



Soit **deux doublets non-liants** et une **paire liante** accompagnée de deux paires liantes perpendiculaires à l'axe ( donc une **liaison triple** ).

Diagramme de  $O_2$  :  
 $1\hat{a}^2 1\hat{a}^{*2} 2\hat{a}^2 2\hat{a}^{*2} 3\hat{a}^2 1\hat{a}^4 1\hat{a}^{*2}$

On a **deux doublets non-liants** et une **paire liante**. Elle devrait en théorie avoir une liaison double, mais il reste deux paires d'électrons libres. Celles-ci forment alors des



**liaisons paramagnétiques**.

- Si OM l et OM al remplies è deux paires non-liantes
- Si OM l remplies è une paire liante

## Molécules polyatomiques

\_ Hybridation digonale  $sp$  :

$1(ns) + 1(np) \rightarrow 2 OH$  ( orbitales hybrides ) (  $d_1$  et  $d_2$  ) portée par le même axe (  $AX_2$ , AXE )

\_ Hybridation trigonale  $sp^2$  :

$1(ns) + 2(np) \rightarrow 3 OH$  (  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  )

\_ Hybridation tetragonale  $sp^3$  :

$1(ns) + 3(np) \rightarrow 4 OH$  (  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  et  $q_4$  )

### Exemples de molécules

$BH_3$  :  $B(Z=5) 1s^2 2s^2 2p^1$

Lewis :

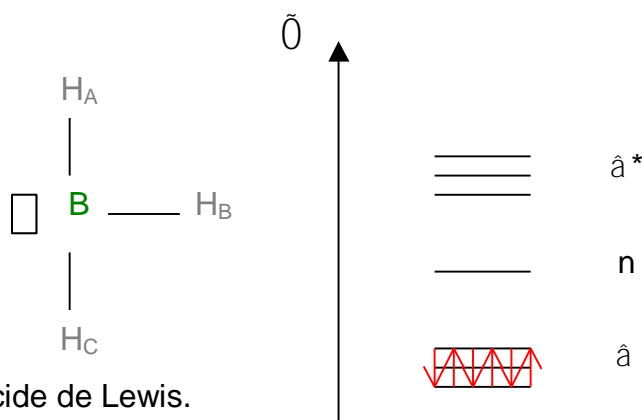
VSEPR :  $AX_3 \rightarrow$  Molécule trigonale

OH :  $sp^2$  (  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  )

$t_1 \pm 1s_A = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre B et  $H_A$

$t_2 \pm 1s_B = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre B et  $H_B$

$t_3 \pm 1s_C = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre B et  $H_C$



$2p$  est non-liante et vide,  $BH_3$  est un acide de Lewis.

$NH_3$  :  $N(Z=7) 1s^2 2s^2 3p^3$

Lewis :

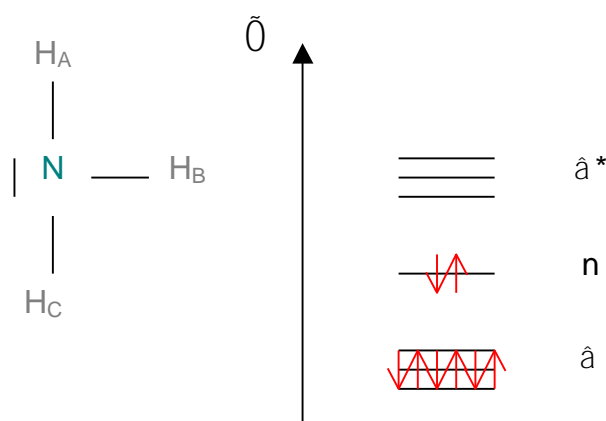
VSEPR :  $AX_3E \rightarrow$  Molécule tetragonale

OH :  $sp^3$  (  $q_1$ ,  $q_2$ ,  $q_3$  et  $q_4$  )

$q_1 \pm 1s_A = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre N et  $H_A$

$q_2 \pm 1s_B = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre N et  $H_B$

$q_3 \pm 1s_C = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre N et  $H_C$



$q_4$  est une orbitale moléculaire non-liante et remplie,  $NH_3$  est une base de Lewis.

$C_2H_4$  :  $C(Z=6) 1s^2 2s^2 2p^2$

Lewis :

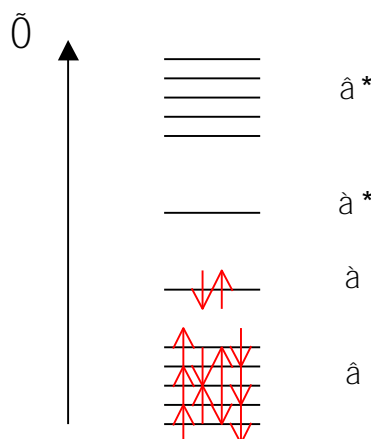
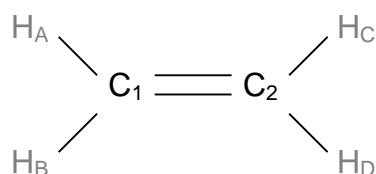
VSEPR :  $AX_3 \rightarrow$  chaque C est trigonal

OH :  $sp^2$  (  $t_1$ ,  $t_2$  et  $t_3$  ) et (  $t'_1$ ,  $t'_2$  et  $t'_3$  )

$4 (sp^2 \pm 1s_H) = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre C et H

$1 (sp^2 \pm sp^2) = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre C et C

$1 (2p_C \pm 2p_C) = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre C et C



$SF_4$  : S(Z=16)  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 2p^4$

Lewis :

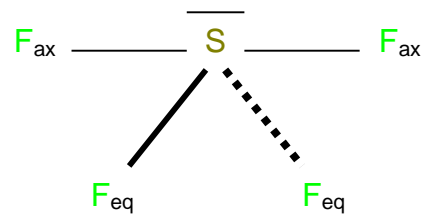
VSEPR :  $AX_4E$  è forme « papillon »

OH : S est  $sp^2$  est F sont  $sp^3$

$2 (sp^2 \pm sp^3) = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  entre S et  $F_{eq}$

6  $n_F$  sur chaque  $F_{eq}$ .

$n_S$  est remplie, c'est un orbitale non-liante.



Avec l'orbitale 3p restante de S, on crée des orbitales délocalisées :

$(3p \pm sp^3, sp^3) = \hat{a}$  et  $\hat{a}^*$  délocalisée entre S et  $F_{ax}$

1 OMnl délocalisée entre les 2  $F_{ax}$

6  $n_F$  sur chaque  $F_{ax}$ .

34 électrons et 17 OM(l et nl) è Molécule stable

Il y a une demi-liaison entre S et les 2  $F_{eq}$ .

Récapitulatif :

q Pour un système diatomique : OA

q Pour des molécules satisfaisant l'octet : OH

q Pour un système délocalisé : OH + OF ( $\hat{a}$ )

q Pour une molécule hypo/hypervalente : OH + OF ( $\frac{1}{2}$  liaison)