

Chapitre VIII

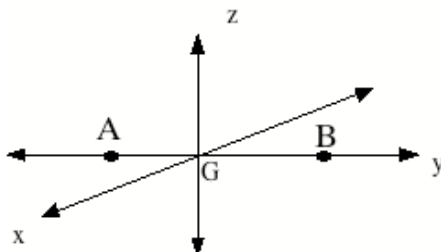
Application qualitative du modèle HF

Les molécules diatomiques

Le modèle des orbitales moléculaires, ou modèle Hartree-Fock, est le plus employé pour décrire la structure électronique des molécules. Il permet d'interpréter l'existence des liaisons chimiques telles que rationalisées par le modèle descriptif de Lewis. Ce chapitre présente une application qualitative du modèle HF aux molécules diatomiques homo- et hétéronucléaires.

I. Symétrie des OM

Les OM peuvent être classées suivant leur symétrie. Pour cela, il faut d'abord identifier les éléments de symétrie de la molécule. Dans le cas d'une molécule diatomique AB, on place les deux atomes sur un axe d'un référentiel cartésien dont l'origine est placée au centre de gravité (par convention on prendra pour axe de la liaison l'axe Oy) :



On distingue alors deux types d'éléments de symétrie : l'axe de la liaison (Oy) qui est un axe de révolution, et deux plans perpendiculaires contenant cet axe (les plans xGy et yGz). Dans le cas de molécules homonucléaires A_2 , G est au centre de la liaison et devient un centre de symétrie.

Chaque OM est alors caractérisée par la manière dont elle se transforme sous l'action de ces éléments de symétrie.

- Une OM de symétrie σ est invariante par rotation autour de l'axe de la liaison. C'est donc une caractéristique de toute orbitale dont l'axe de révolution est l'axe Oy.
- Une OM de symétrie π_x est impaire par rapport au plan yGz :

$$\varphi(-x, y, z) = -\varphi(x, y, z)$$

- Une OM de symétrie π_z est impaire par rapport au plan xGy :

$$\varphi(x, y, -z) = -\varphi(x, y, z)$$

Dans le cas homonucléaire, une OM de symétrie g (gerade) est invariante par le centre de symétrie :

$$\varphi(-x, -y, -z) = \varphi(x, y, z)$$

Dans le cas homonucléaire, une OM de symétrie u (ungerade) change de signe par le centre de symétrie :

$$\varphi(-x, -y, -z) = -\varphi(x, y, z)$$

On distinguera alors:

- pour les diatomiques AB les OM de type : σ , π_x et π_z
- pour les diatomiques A₂ les OM de type : σ_g , σ_u , π_{xg} , π_{xu} , π_{zg} , π_{zu}

Les propriétés de symétrie des OM imposent alors certaines règles de construction à partir des OA. Ainsi, **pour former une OM de symétrie σ , on ne mélange que les OA qui ont une symétrie de révolution autour de Oy : les orbitales atomiques s et py. Pour former une OM de symétrie π_x (π_z) on ne mélange que les OA qui possèdent le même plan d'antisymétrie : les OA p_x (p_z).**

Remarque : il y a d'autres types de symétries (δ , φ) que l'on n'abordera pas ici et qui concernent des orbitales atomiques de couches supérieures (orbitales d, f).

II. Molécules homonucléaires

On considère la molécule diatomique homonucléaire O₂. Dans la suite, on distinguera les deux atomes par les indices A et B, en gardant à l'esprit que A et B réfèrent tous deux à un atome d'oxygène. On utilise les orbitales atomiques des couches occupées :

$$1s_A, 1s_B \quad 2s_A, 2s_B \quad 2p_{xA}, 2p_{xB} \quad 2p_{yA}, 2p_{yB} \quad 2p_{zA}, 2p_{zB}$$

Les OM σ sont obtenues par combinaison linéaire des 1s, 2s et 2py. On doit donc obtenir 6 OM de type σ . De même, on obtient 2 OM π_x et deux OM π_z . Les OA 1s, 2s et 2p d'un même atome d'oxygène ayant des énergies très différentes, on considère dans un premier temps qu'elles ne se mélangent pas, et que les orbitales moléculaires peuvent être simulées par des combinaisons de deux orbitales atomiques (une sur chaque atome). On obtient alors :

- deux OM σ (une liante et une antiliante) formées par les deux OA 1s
- deux OM σ (une liante et une antiliante) formées par les deux OA 2s
- deux OM σ (une liante et une antiliante) formées par les deux OA 2py
- deux OM π_x (une liante et une antiliante) formées par les deux OA 2px
- deux OM π_z (une liante et une antiliante) formées par les deux OA 2pz

$$\begin{array}{ll} \text{OM issues des 1s :} & 1\sigma_g = N(1s_A + 1s_B) \quad 1\sigma_u^* = N(1s_A - 1s_B) \\ \text{OM issues des 2s :} & 2\sigma_g = N(2s_A + 2s_B) \quad 2\sigma_u^* = N(2s_A - 2s_B) \\ \text{OM issues des 2py :} & 3\sigma_g = N(2p_{yA} + 2p_{yB}) \quad 3\sigma_u^* = N(2p_{yA} - 2p_{yB}) \\ \text{OM issues des 2px :} & \pi_{xu} = N(2p_{xA} + 2p_{xB}) \quad \pi_{xg}^* = N(2p_{xA} - 2p_{xB}) \\ \text{OM issues des 2pz :} & \pi_{zu} = N(2p_{zA} + 2p_{zB}) \quad \pi_{zg}^* = N(2p_{zA} - 2p_{zB}) \end{array}$$

N est un coefficient de normalisation qui dépend du recouvrement des OA.

L'ordre énergétique que l'on obtient est le suivant :

$$1\sigma_g < 1\sigma_u^* < 2\sigma_g < 2\sigma_u^* < 3\sigma_g < \pi_{xu} = \pi_{zu} < \pi_{xg}^* = \pi_{zg}^* < 3\sigma_u^*$$

La molécule contient 16 électrons ; la configuration électronique de l'état fondamental est donc :

$$(1\sigma_g)^2, (1\sigma_u^*)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u^*)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^1 (\pi_{zg}^*)^1$$

Les OM π_{xg}^* et π_{zg}^* sont simplement occupées : la molécule est diamagnétique. Le diagramme de corrélation est représenté ci-dessous.

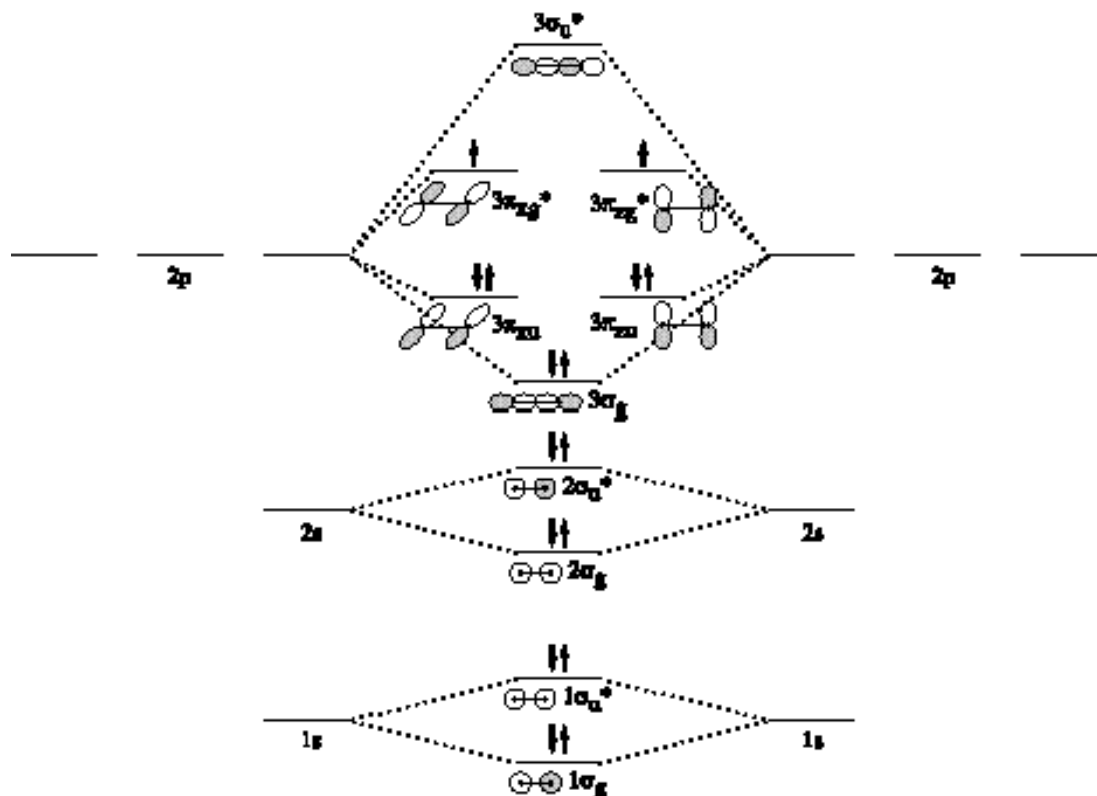


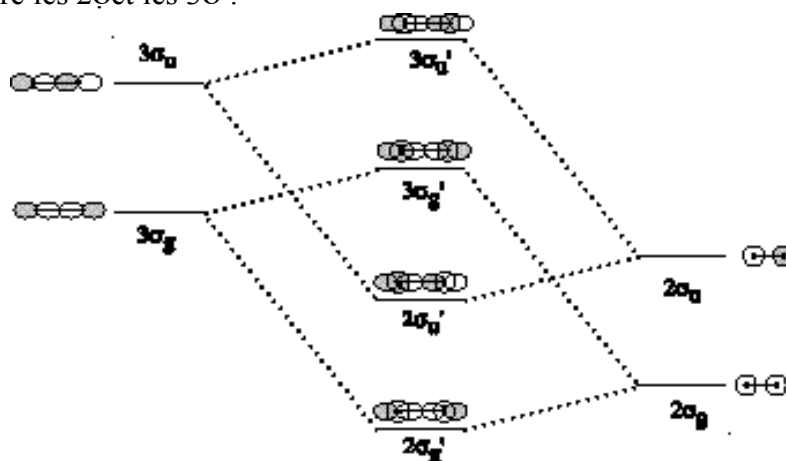
Diagramme de corrélation de O₂ lorsqu'on ne couple les OA que par paires.

Les OM 1σ_g et 1σ_u^{*} sont toutes deux doublement occupées ; il y a alors compensation des effets liants et antiliants. Ces OM ne participent donc pas à la liaison et forment les coeurs atomiques. On pourrait montrer que dans ce cas on peut remplacer ces deux OM par les deux OA 1s sans changer la fonction d'onde.

Les OM 2σ_g et 2σ_u^{*} sont aussi toutes deux doublement occupées ; il y a aussi compensation des effets liants et antiliants ; ces OM ne participent donc pas non plus à la liaison : elles forment les doublets non liants. On pourrait également montrer que dans ce cas, d'après le principe d'invariance orbitale, on peut remplacer ces deux OM doublement occupées par les deux OA 2s doublement occupées sans changer la fonction d'onde. **Ces orbitales 2s doublement occupées décrivent alors des doublets d'électrons non liants**, et la configuration de O₂ peut donc s'écrire alternativement :

$$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2s_A)^2, (2s_B)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^1 (\pi_{zg}^*)^1$$

En fait les OA 2s et 2p d'un atome d'oxygène ne sont pas suffisamment éloignées pour ne pas pouvoir se mélanger sous l'effet de la perturbation due à la présence de l'autre atome. On dit alors qu'elles s'hybrident (légèrement). Cette hybridation se traduit par le fait que les OM 2σ contiennent non seulement des OA 2s mais aussi une petite partie des 2p_y ; inversement les OM 3σ contiennent aussi une faible part des OA 2s. Ce résultat correspond à un couplage entre les 2σ et les 3σ :



La configuration électronique devient alors :

$$(1s_A)^2, (1s_B)^2, (2\sigma_g)^2, (2\sigma_u)^2, (3\sigma_g)^2, (\pi_{xu})^2, (\pi_{zu})^2, (\pi_{xg}^*)^1 (\pi_{zg}^*)^1$$

Pour les diatomiques homonucléaires formées d'atomes plus petits que O, les OA 2s et 2p sont proches, et l'effet de mélange est plus prononcé. L'OM 3σ_g voit alors son énergie augmenter par couplage antiliant entre 2σ_g et 3σ_g ; cette augmentation est suffisante pour la faire passer au dessus des π_u.

Les configurations électroniques des molécules diatomiques homonucléaires de la seconde période sont reportées dans le tableau suivant, ainsi que le caractère dia ou paramagnétique (D/P) de la molécule. La dernière colonne reporte l'ordre de liaison (ODL) pour chaque molécule, qui définit le nombre de liaisons covalentes par la formule suivante :

$$ODL = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2}$$

	configuration électronique		ODL
Li ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ²	D	1
Be ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ²	-	0
B ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ² , (π _{xu}) ¹ , (π _{zu}) ¹	P	1
C ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ² , (π _{xu}) ² , (π _{zu}) ²	D	2
N ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ² , (π _{xu}) ² , (π _{zu}) ² , (3σ _g) ²	D	3
O ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ² , (3σ _g) ² , (π _{xu}) ² , (π _{zu}) ² , (π _{xg} [*]) ¹ (π _{zg} [*]) ¹	P	2
F ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ² , (3σ _g) ² , (π _{xu}) ² , (π _{zu}) ² , (π _{xg} [*]) ² (π _{zg} [*]) ²	D	1
Ne ₂	(1s _A) ² , (1s _B) ² , (2σ _g) ² , (2σ _u) ² , (3σ _g) ² , (π _{xu}) ² , (π _{zu}) ² , (π _{xg} [*]) ² (π _{zg} [*]) ² , (3σ _u) ²	-	0

Les gaz rares ne forment pas de liaison covalente ($ODL=0$ pour Ne_2 et Be_2). Leur couche de valence étant saturée, elles conduisent à peupler également les combinaisons liantes et antiliantes. Le béryllium ne forme pas non plus de liaison covalente pour la même raison.

Le bore et le carbone ne forment pas de liaisons triple et quadruple respectivement, comme le prédit le modèle simple de Lewis.

La triple liaison du diazote est décrite par l'occupation de trois OM liantes sans compensation par les OM antiliantes. Les deux OM non liantes doublement occupées décrivent les paires non liantes des atomes d'azote.

Contrairement du modèle de Lewis, le modèle des OM permet de prédire le paramagnétisme de O_2 . O_2 est un diradical possédant deux électrons célibataires à spins parallèles.

III. Molécules hétéronucléaires

Les diagrammes de corrélation se rapprochent des précédents. La dégénérescence des orbitales π est conservée. La différence tient au fait que les OA de A et B n'ont pas la même énergie et la même extension spatiale. Les OM ne sont plus alors des mélanges équilibrés des OA de A et B : on rend alors compte de la différence d'électronégativité des atomes et d'un effet de transfert de charge ou effet inductif.

III.1. Les hydrures

Dans le cas des hydrures de type AH, il faut mélanger l'orbitale 1s de l'hydrogène aux orbitales 2s et 2pz de l'autre atome. On obtient alors trois combinaisons de symétrie σ . Les autres orbitales 2p restent purement atomiques. Elles sont dites non-liantes.

L'orbitale 1s de l'atome lourd est d'énergie suffisamment basse pour que l'on puisse négliger son interaction avec l'orbitale de l'hydrogène. C'est une orbitale de coeur, pratiquement insensible aux interactions intermoléculaires.

Le diagramme de corrélation de la molécule LiH est présenté ci-dessous. H est plus électronégatif que Li et son orbitale 1s est d'énergie plus basse que les orbitales de valence de Li.

Dans la première OM (1σ), toutes les interactions sont liantes. Dans la dernière (3σ), elles sont toutes antiliantes. Dans la seconde (2σ), l'interaction $1s_H/2s_{Li}$ est antiliante, alors que l'interaction $1s_H/2p_{Li}$ est liante, ce qui confère à cette OM une nature quasi non-liante, par compensation des effets. L'ordre de liaison est égal à 1, comme dans le modèle de Lewis.

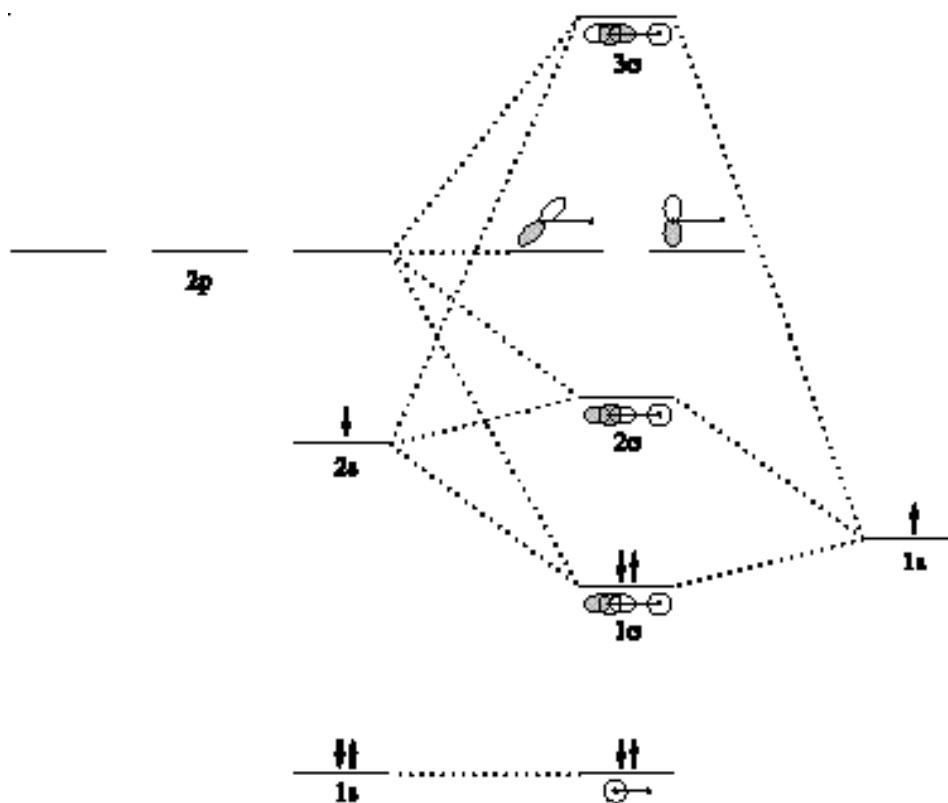


Diagramme de corrélation de LiH.

Dans le cas de la molécule HF, c'est le fluor qui est l'élément le plus électronégatif. La très forte différence d'électronégativité permet de ne considérer que le mélange des orbitales 1s de H et $2p_z$ de F : l'orbitale $2s_F$ est en effet d'énergie très basse par rapport à l'hydrogène.

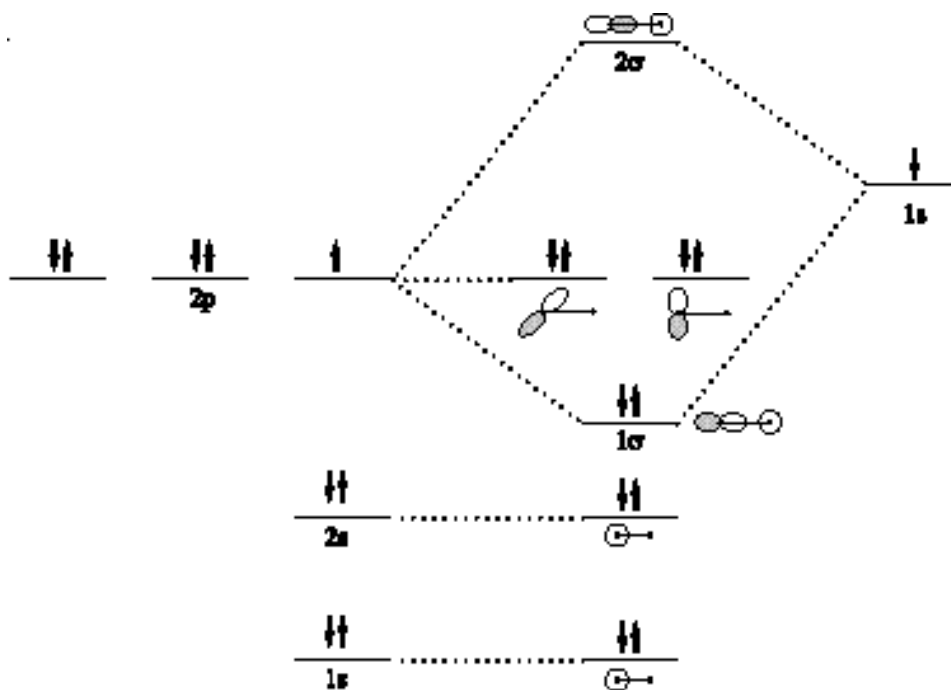


Diagramme de corrélation de FH.

Le diagramme de corrélation fait apparaître trois orbitales atomiques non liantes. Elles décrivent les paires non liantes du fluor. L'ordre de liaison est égal à 1. Le modèle des OM et le modèle de Lewis sont en accord

III.2. La molécule NO

L'atome le plus électronégatif est l'oxygène. Ses orbitales atomiques sont donc de plus basses énergies que celles de l'azote. Le schéma ci-dessous permet de prévoir un déplacement de charge de N vers O. Cette molécule possède un électron non apparié sur une orbitale π^* ; Elle est donc paramagnétique. On dit aussi que c'est un radical.

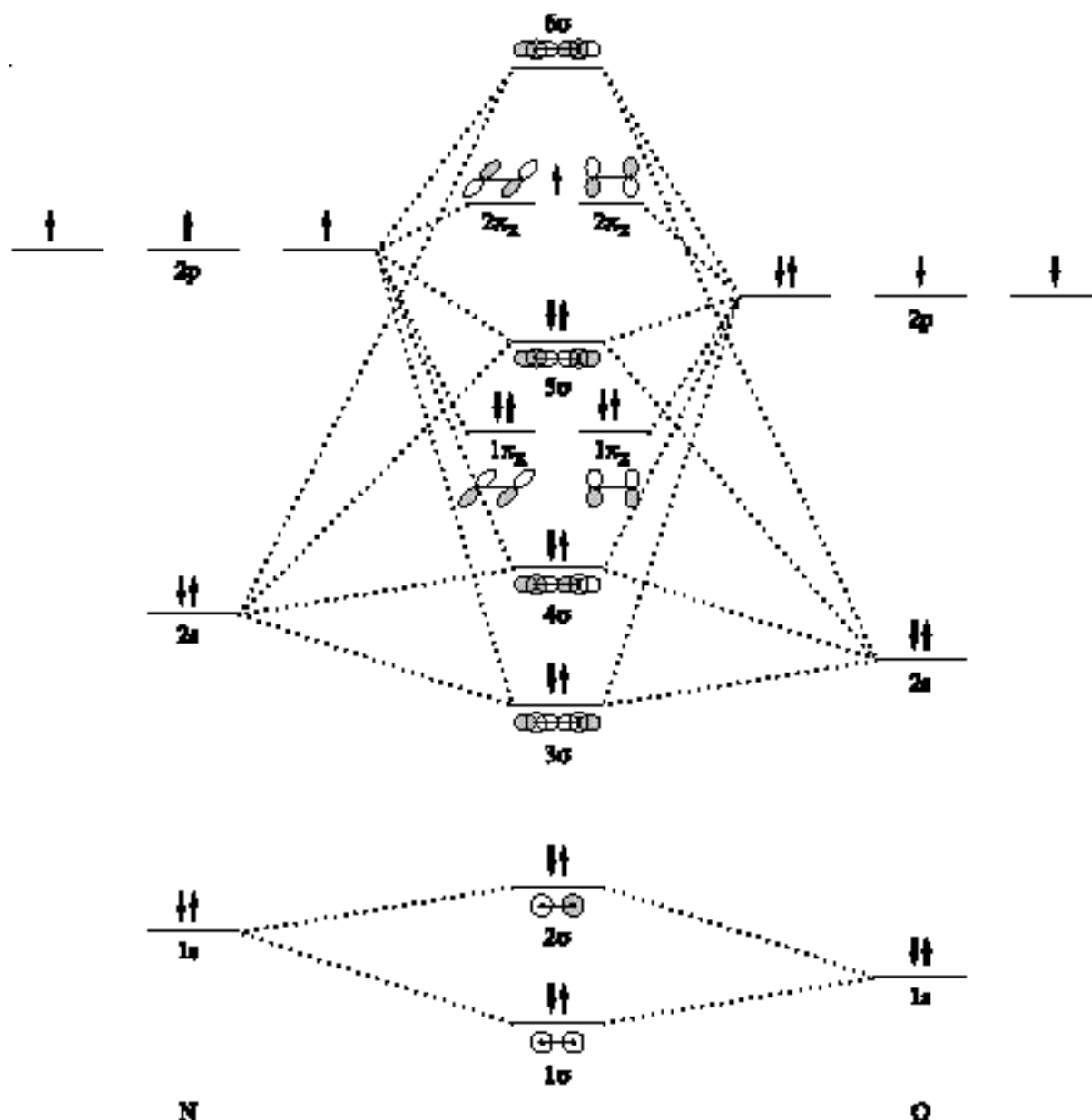


Diagramme de corrélation de NO.