

Orbitales moléculaires des molécules polyatomiques

1 Problème 1

1. La base minimale de CO_2 est

$$\{1s_C, 2s_C, 2p_{\alpha,C}, 1s_{O1}, 2s_{O1}, 2p_{\alpha,O1}, 1s_{O2}, 2s_{O2}, 2p_{\alpha,O2}, (\alpha = x, y, z)\}.$$

En termes d'orbitales hybrides du type sp pour les deux atomes O et pour C :

$$\{1s_C, sp_{+,C}, sp_{-,C}, 2p_{\alpha,C}, 1s_{O1}, sp_{+,O1}, sp_{-,O1}, 2p_{\alpha,O1}, 1s_{O2}, sp_{+,O2}, sp_{-,O2}, 2p_{\alpha,O2}, (\alpha = x, y)\}.$$

Les 2 orbitales hybrides sp étant:

$$sp_{+,A} \propto 2s_A + 2p_{z,A}, \quad sp_{-,A} \propto 2s_A - 2p_{z,A}$$

en admettant que la molécule est orientée le long de l'axe z .

2. On considérera explicitement le système d'OM du type π construites avec $2p_{x,A}$ (on aura les mêmes constructions avec les $2p_{y,A}$):

- symétrie paire par rapport à la réflexion à travers le plan xy et impaire par rapport à l'inversion (type "u"):

$$2p_{x,O1} + 2p_{x,O2}$$

$$2p_{x,C}$$

- symétrie impaire par rapport à la réflexion à travers le plan xy et paire par rapport à l'inversion (type "g"):

$$2p_{x,O1} - 2p_{x,O2}$$

Seules les OA de même type de symétrie peuvent interagir entre elles.

3. Les interactions entre $2p_{x,C}$ et la combinaison de symétrie $2p_{x,O1} + 2p_{x,O2}$ donnent deux orbitales, l'une liante (de plus basse énergie), l'autre antiliante et de plus haute énergie. Entre ces deux niveaux, on trouverait un niveau correspondant à l'OM non-liante que devient la combinaison de symétrie $2p_{x,O1} - 2p_{x,O2}$.

4. On obtient donc les trois OM suivantes:

$$\pi_{x,u} = 2p_{x,O1} + 2p_{x,O2} + t2p_{x,C}, \quad t < 1 \quad \text{liante}$$

$$\pi_{x,g} = 2p_{x,O1} - 2p_{x,O2} \quad \text{non-liante}$$

$$\pi_{x,u}^* = 2p_{x,C} - t(2p_{x,O1} + 2p_{x,O2}), \quad \text{antiliante } t < 1$$

5. La configuration du système des électrons π serait donc:

$$\pi_{x,u}^2 \pi_{x,g}^2 \pi_{y,u}^2 \pi_{y,g}^2 \quad \text{ou} \quad \pi_u^4 \pi_g^4$$

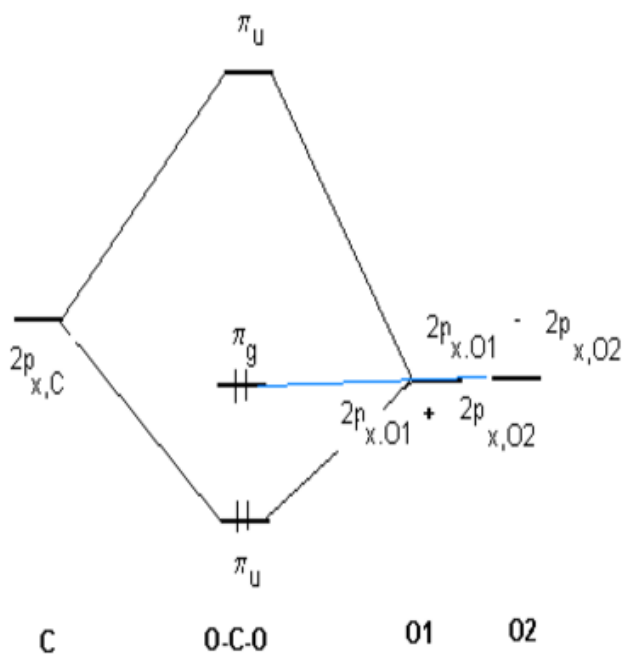


Figure 1: *diagramme de corrélation pour CO₂ montrant la formation par LCAO d'OM du type π à partir d'OA $2p_x$ de C et de O.*

6. Le diagramme de corrélation du système d'électrons σ comprendra

- un niveau doublement dégénéré associé aux 2 orbitales de coeur $1s_{O1}$, $1s_{O2}$.
- un niveau non-dégénéré associé à l'OM de coeur $1s_C$.
- deux niveaux provenant de la combinaison de $sp_{+,O1}$ avec $sp_{-,C}$ qui donne une paire d'orbitales σ_{CO1} , σ_{CO1}^* liante et antiliante respectivement par rapport à la liaison $CO1$. On obtient de la même manière une paire liante-antiliante σ_{CO2} , σ_{CO2}^* associée à la liaison $CO2$ à partir de $sp_{-,O1}$ avec $sp_{+,C}$. Par symétrie, ces OM de la liaison $CO2$ seront de même énergie que celles de la liaison $CO1$. Les deux niveaux identifiés ici sont donc doublement dégénérés.
- entre les deux niveaux associés aux paires liante-antiliante σ_{COi} , σ_{COi}^* on trouvera un niveau doublement dégénéré associé aux 2 orbitales sp restantes des 2 O (une sur chaque O), qui deviennent des OM non-liantes.

Il y a donc en tout 5 OM non liantes.

7. La configuration électronique de la molécule limitée aux électrons σ est:

$$1s_{O1}^2 1s_{O2}^2 1s_{O3}^2 \sigma_{CO1}^2 \sigma_{CO2}^2 sp_{-,O1}^2 sp_{+,O2}^2$$

(configuration totale:

$$1s_{O1}^2 1s_{O2}^2 1s_{O3}^2 \sigma_{CO1}^2 \sigma_{CO2}^2 sp_{-,O1}^2 sp_{+,O2}^2 \pi_u^4 \pi_g^4)$$

2 Problème 2

1. Sur la couche de valence, deux des 4 orbitales hybrides sp^3 de O se combinent chacune avec une AO $1s_H$ d'un hydrogène pour donner une paire d'OM localisées liante $\sigma_{OH(i)}$, et antiliante, $\sigma_{OH(i)}^*$, $i = 1, 2$. Les 2 orbitales hybrides restantes sur O deviennent des OM non-liantes, dont la double occupation correspond aux deux doublets libres sur l'oxygène. On aura donc le diagramme de corrélation de la figure 3.
2. La configuration électronique de l'état fondamental est indiquée sur la figure 3.

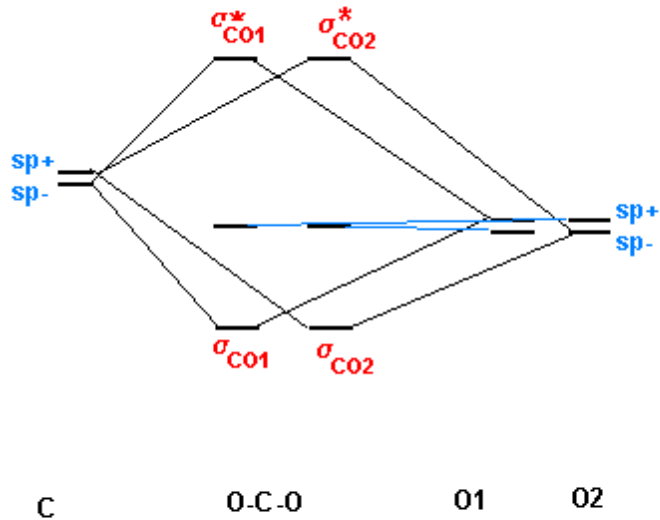


Figure 2: diagramme de corrélation pour CO_2 montrant la formation par LCAO d'OM du type σ à partir d'OA de valence de C et de O.

3. On trouve donc 3 doublets non-liants dans cette molécule: 1 doublet se trouve dans l'OM de coeur $1s_O$, les deux autres dans la couche de valence dans les 2 orbitales hybrides sp^3 non utilisées de O.
4. Absolument! L'angle de liaison HSH presque droit permet de considérer les 2 orbitales $3p_S$ orthogonales dans le plan de la molécule, $3p_{x,S}$, $3p_{z,S}$ par exemple, en combinaison linéaire avec des orbitales $1s_H$ des 2 hydrogènes, pour décrire des OM localisées le long des 2 liaisons SH .
5. Les OM de valence non-liantes sont les orbitales de valence de S non utilisées, soit $3s_S$ et $3p_{y,S}$. (Les OA $3d_S$ seront d'énergie trop élevées pour être tenues compte dans ce schéma LCAO simple).

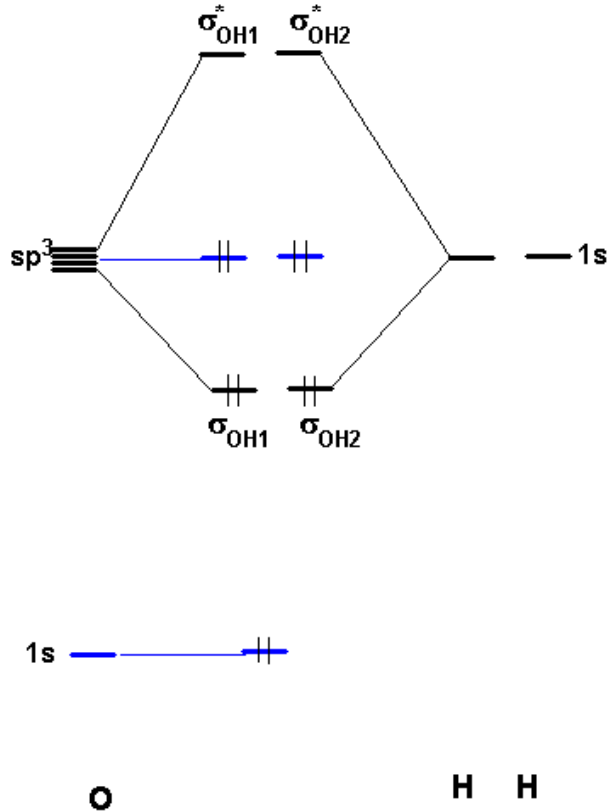


Figure 3: *diagramme de corrélation pour H_2O montrant la formation par LCAO d'OM localisées à partir d'OA de H et de O.*

3 Problème 3

1. La base minimale pour cette molécule est:

$$\{1s_B, 2s_B, 2p_{x,B}, 2p_{y,B}, 2p_{z,B}, 1s_{F_i}, 2s_{F_i}, 2p_{x,F_i}, 2p_{y,F_i}, 2p_{z,F_i}, i = 1, 2, 3\}$$

ou, en introduisant les orbitales hybrides sp^2 centrées sur B , obtenues en combinant les trois OA $2s_B, 2p_{x,B}, 2p_{y,B}$ ensemble:

$$\{1s_B, sp_{1,B}^2, sp_{2,B}^2, sp_{3,B}^2, 2p_{z,B}, 1s_{F_i}, 2s_{F_i}, 2p_{x,F_i}, 2p_{y,F_i}, 2p_{z,F_i}, i = 1, 2, 3\}$$

2. Supposons que la molécule est dans le plan (x, y) . Les OM localisées de BF_3 seront formées par LCAO des 3 OA hybrides sp^2 de B définies

dans ce plan avec les orbitales $2p_{F(i) \rightarrow B}^F$ des trois F . On obtient alors 3 OM σ , σ_{BF_1} , σ_{BF_2} , σ_{BF_3} localisées liantes (associées à un niveau triplement dégénéré) et 3 antiliantes (id.).

$$\sigma_{BF_i} = 2p_{F(i) \rightarrow B}^F + c(sp_{i,B}^2)\sigma_{BF_i}^* = sp_{i,B}^2 - c(2p_{F(i) \rightarrow B}^F)$$

Les orbitales $2p_z^F$ des trois F forment avec celle de B 4 OM du type π : combinent pour donner 4 OMs. Elles sont données par:

$$\pi_1(\pi_1^*) = c_1 2p_{z,B} \pm c_2(2p_{z,F_1} + 2p_{z,F_2} + 2p_{z,F_3})$$

$$\pi_2 = 2p_{z,F_1} + 2p_{z,F_2} - 2(2p_{z,F_3})$$

$$\pi_3 = -2(2p_{z,F_1}) + 2p_{z,F_2} + 2p_{z,F_3}$$

avec énergie

$$\epsilon_{\pi_1} < \epsilon_{\pi_2} = \epsilon_{\pi_3} < \epsilon_{\pi_1^*}$$

(données de l'énoncé).

Pour chaque F , une orbitale $2p_{F_i \perp B}^F$ n'est pas utilisée, et devient une OM non-liante, qui pourrait accommoder une paire d'électron libre de F . On a donc le diagramme de corrélation de la figure 4.

3. On trouve, dans la molécule (32 électrons) dans son état fondamental, 3 doublets électroniques dans des orbitales liantes du type σ et une dans une orbitale π liante (π_1). En fait, dû à la plus grande électronégativité de F , cette orbitale serait dominée par les 3 orbitales $2p_z$ des trois F , et peut être, à la limite, considérée comme non-liante. Les cinq OM vraiment non-liantes (π_2 , π_3 et les trois $2p_{F_i \perp B}^F$) sont occupées chacune par un doublet électronique. À ces doublets non-liants, s'ajoutent ceux occupant des orbitales de coeur (3 dans les $1s_F$, 1 dans $1s_B$ et 3 dans les $2s_F$).

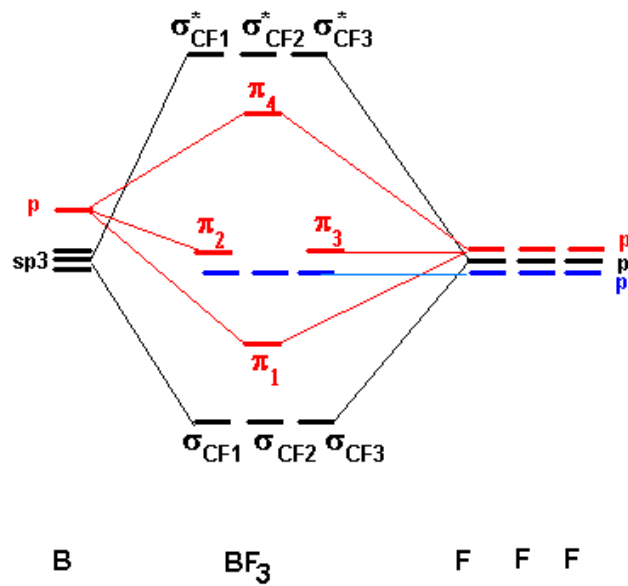


Figure 4: *Diagramme de corrélation pour BF_3 montrant la formation par LCAO d'OM localisées à partir d'OA de valence de B et de F.*