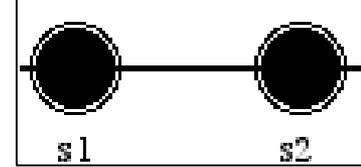


**L3 CHIMIE : Atomistique et physico-chimie quantique (APCQ).**

- **12h de COURS (8 séances)**
- **12 h de TD (8 séances)**
- **6 h de TP (8 séances)**

- I. Les propriétés de l'atome d'hydrogène** – Equation de Schrödinger – Fonctions d'onde – Notions d'orbitales atomiques.
- II. Les atomes à plusieurs électrons** – configuration électronique – termes spectraux - moment cinétique – spin – niveau d'énergie électronique – spectroscopie atomique – interaction spin-orbite
- III. Chimie quantique: Liaisons moléculaires** – fonction d'onde et orbitale moléculaire – LCAO – molécule  $H_2$
- IV. Méthode de Hückel** – liaisons  $\sigma$  et  $\pi$  - Hétéroatomes - Aromaticité

### III. Chimie quantique: Liaisons moléculaires



#### A. La fonction d'onde moléculaire (ou orbitale moléculaire)

- Les fonctions d'onde et les énergies des états des atomes isolés étant connus, il faut maintenant utiliser les bases de la mécanique quantique pour élaborer un modèle de la liaison chimique.
- L'idée de base est que les liaisons se forment lorsque les atomes composant la molécule peuvent échanger des électrons de valence. On formera une molécule stable si cet échange conduit à une **diminution de l'énergie totale du système d'électrons**.
- L'équation de Schrödinger  $H\psi = E\psi$  contient les termes d'énergie d'interactions électrostatique entre les électrons et chaque noyau de la molécule et entre les électrons.
- $\psi$  est la fonction d'onde décrivant l'état de l'ensemble des électrons de valence de tous les atomes de la molécule. Une approche tenant compte de toutes les interactions est très compliquée lorsque le nombre de noyaux et d'électrons dépasse quelques unités. Une approche simplifiée consiste à faire un certain nombre d'hypothèses. Ces approximations conduisent à des résultats semi-quantitatifs qui sont confrontés à l'expérience. Si l'accord est bon, l'hypothèse de départ est justifiée, sinon, on complique le modèle en ajoutant quelques interactions supplémentaires et on reprend le calcul.

## Les approximations suivantes sont faites afin de rechercher les solutions approchées de l'équation de Schrödinger:

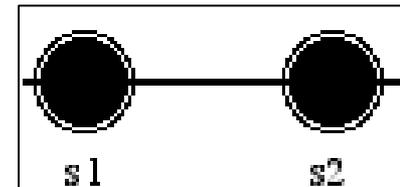
- **Principe de Born-Oppenheimer: Séparation du mouvement de vibration des noyaux et du mouvement électronique.**

C'est la première hypothèse qui est faite : les masses des noyaux sont environ 2000 fois plus grandes que celles des électrons. On peut donc supposer que les mouvements de ces particules se font à des échelles de vitesses très différentes. On admettra que les mouvements des électrons peuvent être caractérisés en supposant les noyaux de la molécule immobiles. C'est le principe de l'approximation de Born-Oppenheimer.

- **Principe de la combinaison linéaire des orbitales atomiques.**

L'équation de Schrödinger est très générale et ses solutions peuvent être parfois très compliquées. Pour simplifier le problème de la liaison chimique on admettra que l'état des électrons dans la molécule peut se décrire simplement à l'aide des états électroniques pour les atomes isolés.

$$\text{On écrit } \psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n$$



Dans cette équation  $\phi_i$  représente une orbitale atomique (O.A) et on dit que l'orbitale moléculaire  $\psi$  (O.M.) peut être modélisée par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques (LCAO : Linear Combination of Atomic Orbitals). Les  $\phi_i$  correspondent dans la plupart des cas à des orbitales d'atomes différents.

- **Combinaisons linéaire des orbitales atomiques.**

Seules les orbitales de valence sont à prendre en compte car les orbitales profondes ne jouent pas de rôle dans la liaison chimique. Pour les atomes **C, N, O, S, P**, les orbitales de valence sont au nombre de 4: **s, p<sub>x</sub>, p<sub>y</sub>, p<sub>z</sub>**. Pour H, une orbitale: **s**. Pour une molécule comme H<sub>2</sub>O, il faut donc combiner 6 orbitales atomiques:  $\phi_1=s_{H1}$ ,  $\phi_2=s_{H2}$ ,  $\phi_3=s_o$ ,  $\phi_4=p_{x_o}$ ,  $\phi_5=p_{y_o}$ ,  $\phi_6=p_{z_o}$

- **Résolution de l'équation de Schrödinger pour une molécule (cas général):**

$$H\psi = E\psi \quad \psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n$$

$$H(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n) = E(c_1\phi_1 + c_2\phi_2 + \dots + c_n\phi_n)$$

$$c_1(H\phi_1 - E\phi_1) + c_2(H\phi_2 - E\phi_2) + \dots + c_n(H\phi_n - E\phi_n) = 0 \quad \text{Equation 1}$$

On multiplie cette équation par  $\phi_1^*$  et on intègre sur l'espace dV:

$$c_1 \int (\phi_1^* H \phi_1 - E \phi_1^* \phi_1) dV + c_2 \int (\phi_1^* H \phi_2 - E \phi_1^* \phi_2) dV + \dots + c_n \int (\phi_1^* H \phi_n - E \phi_1^* \phi_n) dV = 0$$

On définit alors l'intégrale (moyenne de l'énergie) :  $H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j dV$

Lorsque **i = j**,  $H_{ij} = H_{ii}$  correspond à l'énergie de l'électron isolé autour de l'atome i.

Lorsque **i ≠ j**,  $H_{ij}$  correspond à l'énergie nécessaire au passage de l'orbitale  $\phi_i$  vers  $\phi_j$

$$c_1 \int (\phi_1^* H \phi_1 - E \phi_1^* \phi_1) dV + c_2 \int (\phi_2^* H \phi_2 - E \phi_2^* \phi_2) dV + \dots + c_n \int (\phi_n^* H \phi_n - E \phi_n^* \phi_n) dV = 0$$

**On définit alors l'intégrale de Coulomb:  $H_{ii} = \int \phi_i^* H \phi_i dV$**

$H_{ii}$  correspond à l'énergie de l'électron isolé autour de l'atome  $i$ . Une bonne approximation est l'opposé de l'énergie d'ionisation donc une valeur négative. Donc  $H_{ii}$  ne dépend que du type de l'atome et de la nature de l'orbitale de l'atome.

*Valeurs de  $H_{ii}$  (eV) des orbitales de valence de quelques atomes*

H							
1s	-13,6						
Li    Be    B    C    N    O    F							
2s	-5,4	-10,0	-15,2	-21,4	-26,0	-32,3	-40,0
2p	-3,5	-6,0	-8,5	-11,4	-13,4	-14,8	-18,1
Na    Mg    Al    Si    P    S    Cl							
3s	-5,1	-9,0	-12,3	-17,3	-18,6	-20,0	-30,0
3p	-3,1	-4,5	-6,5	-9,2	-14,0	-13,3	-15,0

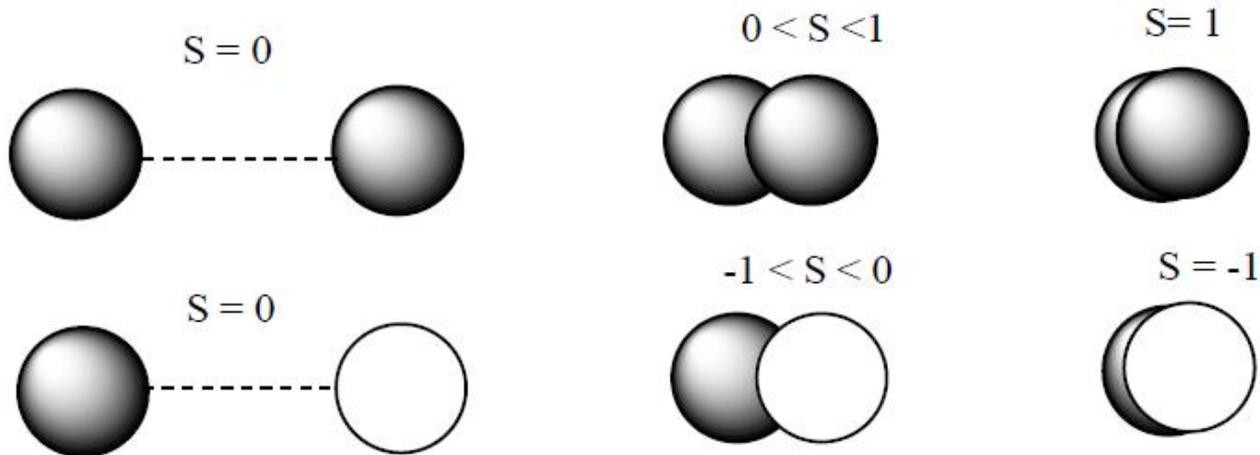
$$c_1 \int (\phi_1^* H \phi_1 - E \phi_1^* \phi_1) dV + c_2 \int (\phi_1^* H \phi_2 - E \phi_1^* \phi_2) dV + \dots + c_n \int (\phi_1^* H \phi_n - E \phi_1^* \phi_n) dV = 0$$

On définit aussi l'intégrale d'échange  $H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j dV$

$H_{ij}$  correspond à l'énergie qui traduit l'interaction entre les orbitales atomiques  $\phi_i$  et  $\phi_j$

On définit aussi l'intégrale de recouvrement  $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dV$

$S_{ij}$  est une grandeur sans dimension qui prends une valeur significative que s'il existe des régions de l'espace où le produit des fonctions d'ondes atomiques  $\phi_i \phi_j$  est important, c'est-à-dire des régions où les probabilités de présences des électrons  $\phi_i$  et  $\phi_j$  sont grandes: c'est le recouvrement des fonctions d'ondes atomiques.  $S$  varie entre 0 et 1 en valeur absolue.  $S$  est négatif lorsque les fonctions d'ondes sont de signes opposés.  $S_{ii} = 1$



$$c_1 \int (\phi_1^* H \phi_1 - E \phi_1^* \phi_1) dV + c_2 \int (\phi_1^* H \phi_2 - E \phi_1^* \phi_2) dV + \dots + c_n \int (\phi_1^* H \phi_n - E \phi_1^* \phi_n) dV = 0$$

s'écrit alors en utilisant:  $H_{ij} = \int \phi_i^* H \phi_j dV$  et  $S_{ij} = \int \phi_i^* \phi_j dV$

$$c_1 (H_{11} - ES_{11}) + c_2 (H_{12} - ES_{12}) + \dots + c_n (H_{1n} - ES_{1n}) = 0$$

En multipliant de la même manière **Equation 1** par  $\phi_2^*$  puis  $\phi_3^*$ , .....  $\phi_n^*$  on obtient un système d'équation du même genre: **(n: nombre de fonction d'onde atomique)**

$$c_1 (H_{21} - ES_{21}) + c_2 (H_{22} - ES_{22}) + \dots + c_n (H_{2n} - ES_{2n}) = 0$$

.....

$$c_1 (H_{n1} - ES_{n1}) + c_2 (H_{n2} - ES_{n2}) + \dots + c_n (H_{nn} - ES_{nn}) = 0$$

Ce système d'équations est dit homogène : son second membre est nul. Il ne peut avoir que la solution triviale  $c_i = 0$ , sauf si le déterminant est nul :

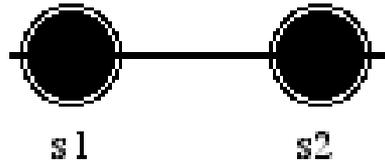
**Pour un système de 4 fonctions d'ondes atomiques:**

$$\begin{vmatrix} H_{11} - ES_{11} & H_{12} - ES_{12} & H_{13} - ES_{13} & H_{14} - ES_{14} \\ H_{21} - ES_{21} & H_{22} - ES_{22} & H_{23} - ES_{23} & H_{24} - ES_{24} \\ H_{31} - ES_{31} & H_{32} - ES_{32} & H_{33} - ES_{33} & H_{34} - ES_{34} \\ H_{41} - ES_{41} & H_{42} - ES_{42} & H_{43} - ES_{43} & H_{44} - ES_{44} \end{vmatrix} = 0$$

On développe ce déterminant, intitulé **déterminant séculaire** et on obtient une équation du nième degré en E.

## B. Application à l'étude de la molécule H<sub>2</sub>

Les orbitales de valence sont les deux orbitales 1s localisées sur chaque atome d'hydrogène.



Le déterminant séculaire s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{21}-ES_{21} & H_{22}-E \end{vmatrix} = 0$$

Les deux atomes étant identiques  $H_{11} = H_{22}$ .

D'autre part les intégrales d'échange et de recouvrement sont égales:  $H_{12} = H_{21}$   $S_{12} = S_{21}$

$$\begin{vmatrix} H_{11}-E & H_{12}-ES_{12} \\ H_{12}-ES_{12} & H_{11}-E \end{vmatrix} = 0 \quad \begin{aligned} (H_{11} - E)^2 &= (H_{12} - ES_{12})^2 \\ (H_{11} - E) &= \pm (H_{12} - ES_{12}) \end{aligned}$$

Il existe donc deux solutions pour l'énergie que l'on notera E et E\*:

$$E(1 + S_{12}) = H_{11} + H_{12} \rightarrow E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$E(1 - S_{12}) = H_{11} - H_{12} \rightarrow E^* = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

$$E(1 + S_{12}) = H_{11} + H_{12} \rightarrow E = \frac{H_{11} + H_{12}}{1 + S_{12}}$$

$$E(1 - S_{12}) = H_{11} - H_{12} \rightarrow E^* = \frac{H_{11} - H_{12}}{1 - S_{12}}$$

Les intégrales d'échange  $H_{ij}$  sont **toujours négatives** donc  $H_{12} < 0$ .

Dans l'hypothèse où  $S > 0$ , on obtient deux solutions pour l'énergie:

$$\mathbf{E < H_{11} \text{ et } E^* > H_{11}}$$

On obtient donc une orbitale moléculaire de  $H_2$  d'énergie  $\mathbf{E}$  plus basse que celle de l'orbitale atomique de l'atome d'hydrogène isolée qui vaut  $H_{11}$  :

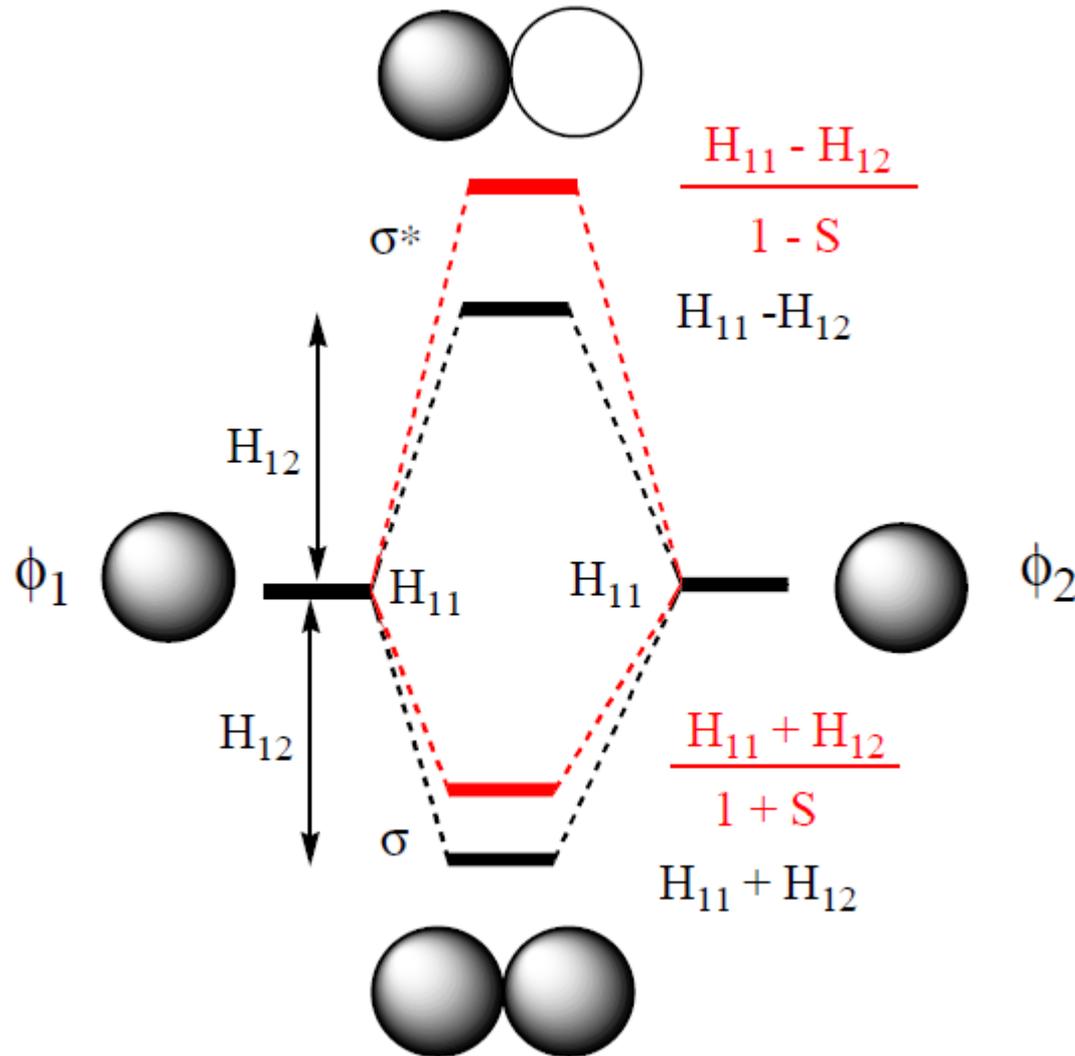
→ **c'est l'énergie de l'orbitale liante**

On obtient aussi une orbitale moléculaire de  $H_2$  d'énergie  $\mathbf{E^*}$  plus haute que celle de l'orbitale atomique de l'atome d'hydrogène isolée qui vaut  $H_{11}$  :

→ **c'est l'énergie de l'orbitale antiliante**

Diagramme orbitalaire de  $H_2$ . En noir, si on néglige  $S$  devant 1. En rouge, si on ne néglige pas  $S$  devant 1.

$$S = S_{12}$$



→ L'énergie n'est qu'une partie des solutions de l'équation de Schrödinger mais que valent les fonctions d'ondes moléculaire?

Les équations séculaires sont:

$$c_1 (H_{11}-E) + c_2 (H_{12}-ES_{12}) = 0$$

$$c_1 (H_{21}-ES_{21}) + c_2 (H_{22}-E) = 0$$

$$S = S_{12} \quad \rightarrow \quad c_1 (H_{11}-E) + c_2 (H_{12}-ES) = 0$$

$$H_{11} = H_{22} \quad \rightarrow \quad c_1 (H_{12}-ES) + c_2 (H_{11}-E) = 0$$

$$H_{12} = H_{21}$$

Pour une étude qualitative on peut négliger le recouvrement:  $S = 0$

$$\rightarrow c_1 (H_{11}-E) + c_2 (H_{12}) = 0$$

$$\rightarrow c_1 (H_{12}) + c_2 (H_{11}-E) = 0$$

Pour la solution d'énergie  $E = H_{11} + H_{12}$ :

On obtient immédiatement:  **$c_1 = c_2$**

Pour la solution d'énergie  $E^* = H_{11} - H_{12}$ :

On obtient immédiatement:  **$c_1^* = -c_2^*$**

La fonction d'onde moléculaire  $\psi = c_1\phi_1 + c_2\phi_2$  doit être normalisé comme le sont les fonctions d'onde atomiques  $\phi_1$  et  $\phi_2$

La condition de normalisation s'écrit  **$c_1^2 + c_2^2 = 1$**

Si  $c_1^2 + c_2^2 = 1$ :

Dans le cas où  $c_1 = c_2$  on en déduit que  $c_1 = c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

La fonction d'onde moléculaire liante de  $H_2$

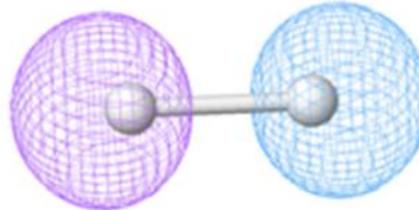
$$\psi(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

Dans le cas :  $c_1^* = -c_2^*$  on en déduit que  $c_1 = -c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$

La fonction d'onde moléculaire antiliante de  $H_2$

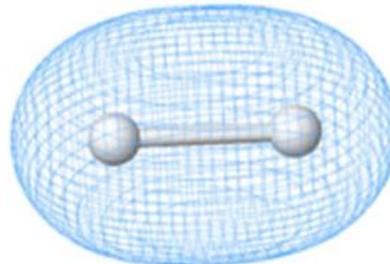
$$\psi^*(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

Orbitale moléculaire  $\sigma^*$



$$\psi^*(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 - \phi_2)$$

Orbitale moléculaire  $\sigma$



$$\psi(H_2) = \frac{1}{\sqrt{2}}(\phi_1 + \phi_2)$$

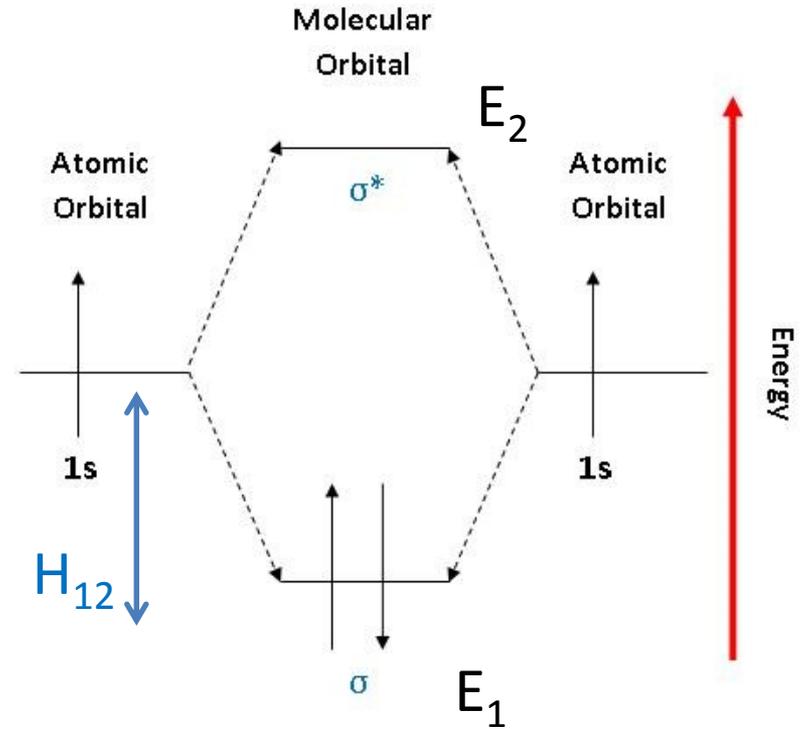
# Configuration électronique de la molécule H<sub>2</sub>

- Les orbitales moléculaires comme les orbitales atomiques peuvent contenir deux électrons de spins différents.
- L'énergie totale est la somme des énergies de chaque électron.
- **L'état fondamentale** est donc un état singulet de configuration  $\sigma^2$ . Il est plus stable que 2 atomes d'H isolés. La liaison stabilise le système.

L'énergie totale  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2) = 2E_1$

- **Les états excités** de plus basse énergie ont la configuration  $\sigma\sigma^*$  en version triplet ou singulet. Ils sont moins stables que 2 atomes d'H isolés. La molécule se dissocie.

L'énergie totale  $E_{\text{tot}}(\text{H}_2^*) = E_1 + E_2$



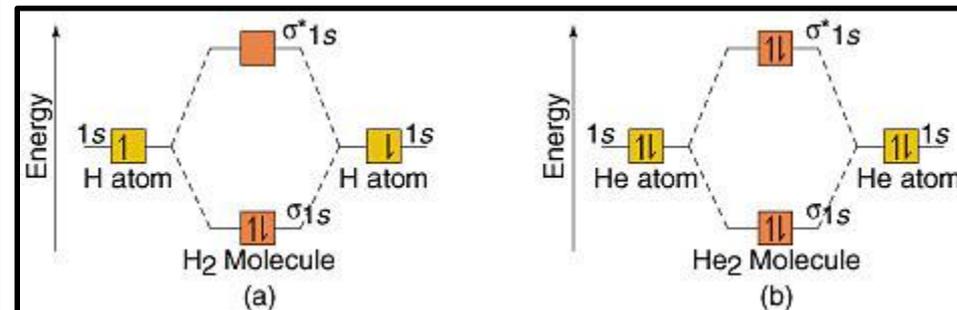
# Configuration électronique de la molécule hypothétique He<sub>2</sub>

L'énergie totale  $E_{\text{tot}}(\text{He}_2) = 2E_1 + 2E_2$

Seulement deux électrons peuvent être placés dans un état quantique moléculaire.

(He<sub>2</sub>) ayant 4 électrons, 2 doivent être placés dans une orbitale antiliante ce qui annule l'effet liant des deux autres électrons.

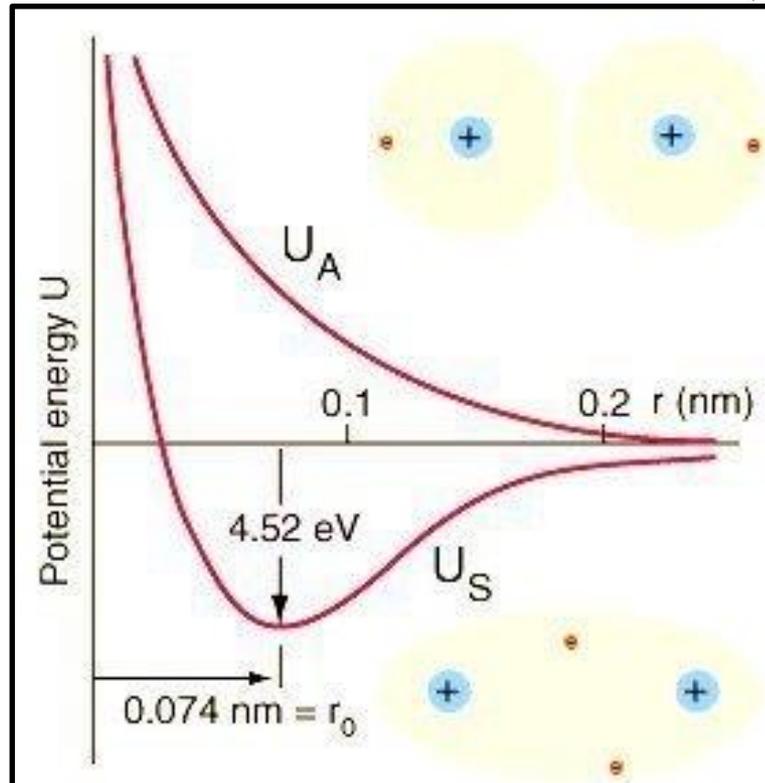
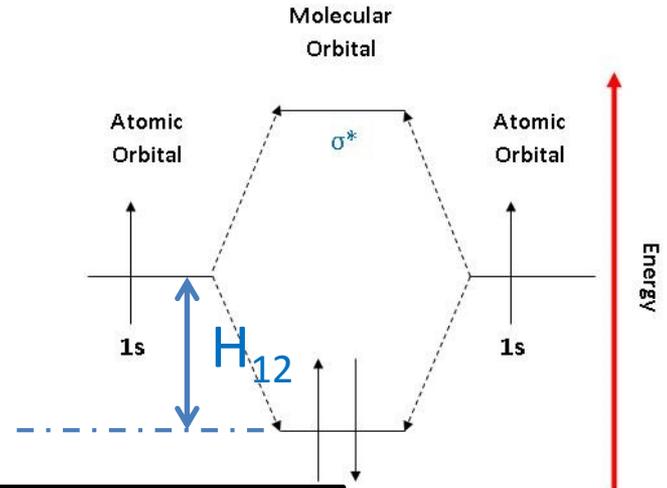
La molécule (He<sub>2</sub>) n'est pas stable



Quid de He<sub>2</sub><sup>2+</sup>?

# Energie potentielle et distance internucléaire

Le terme d'échange  $H_{12}$  se calcule à l'aide d'un ordinateur en fonction de la distance internucléaire  $r$  entre les deux atomes d'hydrogène. On peut donc tracer une courbe représentant  $H_{12}$  ou bien l'énergie potentielle  $U(r)$ . La valeur de  $r_0$  donne la distance d'équilibre de la molécule  $H_2$  (**0.074nm**) et  $U(r_0)$  correspond à l'énergie de dissociation: **4.52 eV**.



# Energie potentielle et distance internucléaire. Exemple de quelques molécules diatomiques

Molécule	Energie de dissociation (eV)	Distance internucleaire (nm)
H-H	4.52	0.074
N-N	9.8	0.11
O-O	5.2	0.12
F-F	1.6	0.14
Cl-Cl	2.5	0.20

Molécule	Energie de dissociation (eV)	Distance internucleaire (nm)
BN	4.0	0.128
CO	11.2	0.113
HBr	...	0.141
HCl	4.4	0.127
HF	5.8	0.092
NO	7.0	0.115
PbO	4.1	0.192
PbS	3.3	0.239

**Longueur d'onde du rayonnement dissociant les molécules:**

$$1\text{eV} = 8065 \text{ cm}^{-1}$$

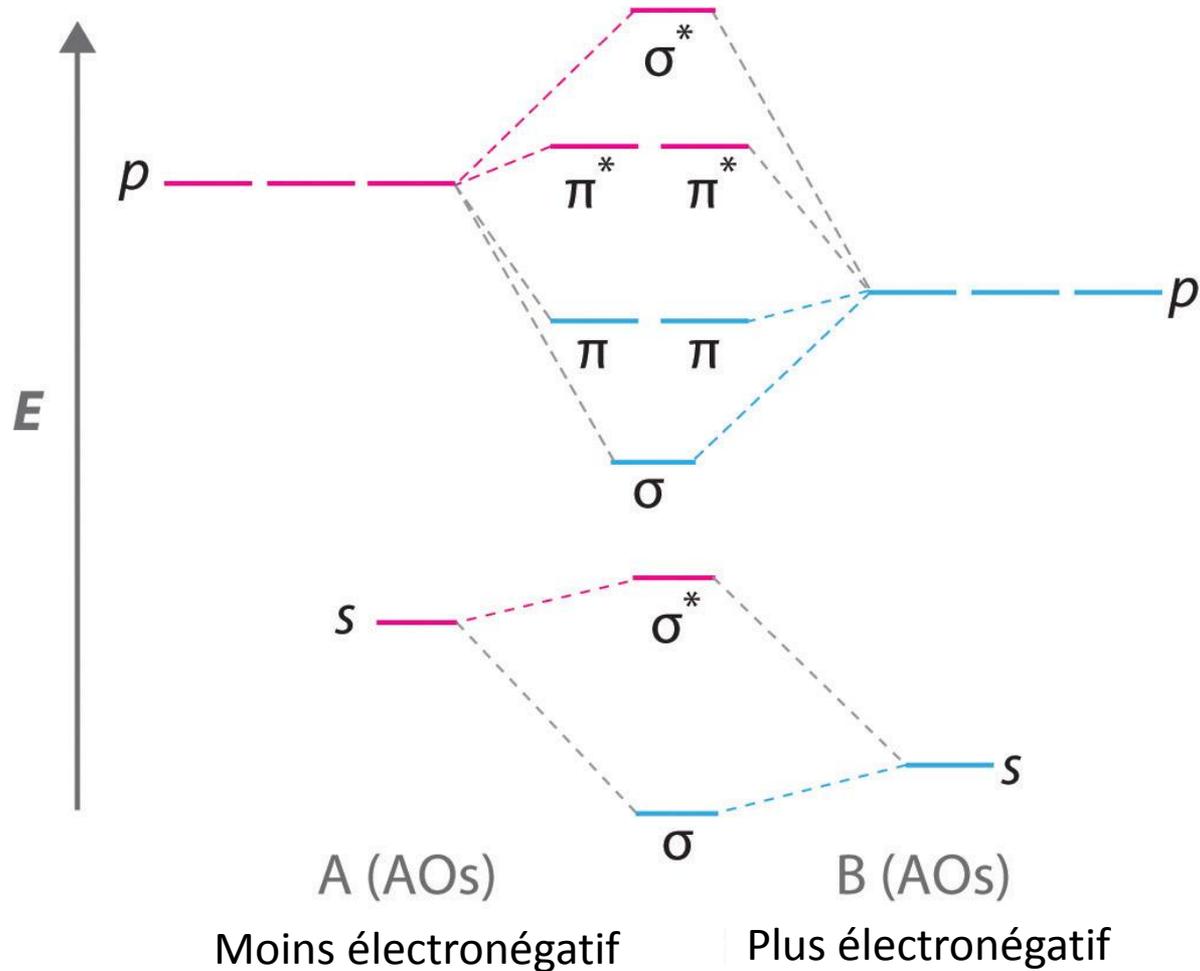
$$\lambda \text{ (nm)} = 10^7 / \sigma \text{ (cm}^{-1}\text{)}$$

$$\lambda_{\text{diss}} (\text{H}_2) = 274.5 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{diss}} (\text{N}_2) = 126.5 \text{ nm}$$

$$\lambda_{\text{diss}} (\text{Cl}_2) = 496.8 \text{ nm}$$

# Cas d'une molécule diatomique AB avec deux atomes différents



Pour les molécules polyatomiques, ce schéma qualitatif de construction des orbitales moléculaires reste valable mais il faut prendre en compte les propriétés de symétries moléculaires. → VOIR COURS de SYMETRIE MOLECULAIRE