

RESEARCH OUTPUTS / RÉSULTATS DE RECHERCHE

Introduction à la chimie-physique moléculaire

Andre, Jean-Marie

Publication date:
1972

[Link to publication](#)

Citation for published version (HARVARD):
Andre, J-M 1972, *Introduction à la chimie-physique moléculaire*.

General rights

Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal ?

Take down policy

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Facultés Universitaires Notre-Dame de la Paix

Namur

Introduction à la
Chimie-physique moléculaire

J. M. André

1972

INTRODUCTION

Ce cours est destiné aux étudiants de la seconde candidature en sciences pour le groupe des sciences chimiques.

Il constitue une introduction à la théorie moderne de la liaison chimique. La liaison chimique est un des plus anciens problèmes rencontrés par l'humanité. DEMOCRITE dotait les atomes de petits crochets par lesquels ils pouvaient se lier les uns aux autres. Au moyen-âge, ALBERT LE GRAND transposait les sentiments humains dans le domaine microscopique et introduisait l'affinité entre les atomes. Les théories se succédèrent ainsi jusqu'au début du 20ème siècle où les chimistes comprirent que la formation d'une liaison entre deux atomes est due à une déformation de leur structure électronique. Dès 1919, LEWIS établit une relation entre la structure électronique externe des atomes et leur valence. On introduit ainsi plusieurs types de liaison souvent contradictoires : l'électrovalence, la covalence, la liaison semi-polaire, la coordinance. Bien qu'ayant rendu d'immenses services dans la représentation des composés chimiques et dans la description de leurs transformations, la multiplicité des hypothèses impliquées était la preuve même de l'insuffisance des explications proposées. La théorie qualitative de Lewis n'apporte aucune information sur la stabilité des systèmes moléculaires.

La formulation de la mécanique ondulatoire par Louis de BROGLIE permit de rendre compte qualitativement de la liaison chimique. Dès 1927, HEITLER et LONDON étudièrent la molécule d'hydrogène. Très vite, il apparut possible de prévoir quantitativement les énergies et les longueurs de liaison. Aujourd'hui, le problème de la liaison chimique est résolu dans son principe. Toutefois, de grosses difficultés techniques restent à surmonter. La mécanique ondulatoire appliquée à la chimie a envahi tous les domaines. Elle sert aussi bien dans l'étude des conformations moléculaires de complexes pharmacologiquement actifs que dans

la détermination des chemins de réaction. Elle est à la base de l'interprétation moderne de la réactivité chimique. Les travaux théoriques de PULLMAN en 1946 sur la photocyclisation du butadiène sont à la base des développements spectaculaires de la chimie des petits cycles.

Ces notes de cours nécessitent les connaissances élémentaires de mécanique ondulatoire. Le premier chapitre traite le problème de la liaison chimique dans les molécules biatomiques. Le deuxième chapitre définit les principes permettant de préciser la structure géométrique et, dès lors, la structure électronique des petites molécules. Le troisième chapitre étudie la structure des composés organiques. Le dernier est consacré à l'étude des propriétés électroniques. Le niveau de l'exposé reste qualitatif. Beaucoup d'aspects sont passés sous silence. En particulier, la justification formelle de la théorie des orbitats moléculaires et l'étude des états de spin ne sont pas envisagés. Elles seront exposées quantitativement au niveau de la première licence en Sciences chimiques.

Destinés aux chimistes, nous espérons que ce cours montrera les liens étroits qui existent entre chimistes, biologistes, physiciens et mathématiciens.

CHAPITRE I

LA STRUCTURE ELECTRONIQUE DES MOLECULES BIATOMIQUES.I. 1. La molécule d'hydrogène ionisée, H_2^+

Le système H_2^+ constitue la molécule la plus simple; un électron évolue dans le champ de deux protons. Cette molécule existe dans les rayons cathodiques produits par le bombardement d'hydrogène gazeux par des électrons.

En désignant les deux noyaux par les lettres a et b, l'équation de Schrödinger a la forme :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{Rab} \right\} \phi(r, Rab) = E^T \phi(r, Rab)$$

ou encore en montrant la décomposition de l'énergie totale (E^T) en énergie de répulsion nucléaire (e^2 / Rab) et en énergie électronique (E) :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} \right\} \phi(r, Rab) = \left\{ E^T - \frac{e^2}{Rab} \right\} \phi(r, Rab) = E \phi(r, Rab)$$

Lorsque les atomes sont éloignés, la solution correspond aux fonctions d'onde d'un atome d'hydrogène isolé ($1S_a$ ou $1S_b$). On conçoit que, lors du rapprochement des atomes a et b, la solution sera une combinaison de ces deux possibilités (approximation LCAO).

$$\phi(r) = C_a 1S_a(r) + C_b 1S_b(r)$$

les constantes C_a et C_b sont déterminées par l'équation de Schrödinger

$$h \phi = \epsilon \phi$$

$$h (C_a 1S_a + C_b 1S_b) = \epsilon (C_a 1S_a + C_b 1S_b)$$

en multipliant cette équation alternativement par $1S_a$ et $1S_b$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient :

$$C_a \int 1S_a h 1S_a d\tau + C_b \int 1S_a h 1S_b d\tau = \epsilon C_a \int 1S_a 1S_a d\tau + \epsilon C_b \int 1S_a 1S_b d\tau$$

$$C_a \int 1S_b h 1S_a d\tau + C_b \int 1S_b h 1S_b d\tau = \epsilon C_a \int 1S_b 1S_a d\tau + \epsilon C_b \int 1S_b 1S_b d\tau$$

En désignant les intégrales par α , β et S et en tenant compte de la symétrie du problème et de l'hermiticité de l'opérateur h :

$$\left\{ \begin{array}{l} \int 1S_a h 1S_a d\tau = \alpha \\ \int 1S_b h 1S_b d\tau = \alpha \\ \int 1S_a h 1S_b d\tau = \beta \\ \int 1S_b h 1S_a d\tau = \beta \end{array} \right. \quad \left\{ \begin{array}{l} \int 1S_a 1S_a d\tau = 1 \\ \int 1S_b 1S_b d\tau = 1 \\ \int 1S_a 1S_b d\tau = S \\ \int 1S_b 1S_a d\tau = S \end{array} \right.$$

on en tire le système :

$$C_a (\alpha - \epsilon) + C_b (\beta - \epsilon S) = 0$$

$$C_a (\beta - \epsilon S) + C_b (\alpha - \epsilon) = 0$$

qui ne possède de solutions non triviales que si le déterminant associé est nul :

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta - \epsilon S \\ \beta - \epsilon S & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

on obtient ainsi les énergies

$$\epsilon = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

et les orbitales, en tenant compte de la condition de normalisation $\int \phi^2 d\tau = 1$

$$\phi = \frac{1S_a \pm 1S_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

les intégrales α , β et S sont des fonctions de la distance inter-nucléaire R_{ab} .

$$\alpha = \int 1S_a \left(\tau - \frac{e^2}{ra} \right) 1S_a d\tau - \int 1S_a \frac{e^2}{rb} 1S_a d\tau = E_{1S} - \epsilon_{aa}(b)$$

$$\beta = \int 1S_b \left(\tau - \frac{e^2}{ra} \right) 1S_a d\tau - \int 1S_b \frac{e^2}{rb} 1S_a d\tau = SE_{1S} - \epsilon_{ab}(b)$$

Explicitement, on a :

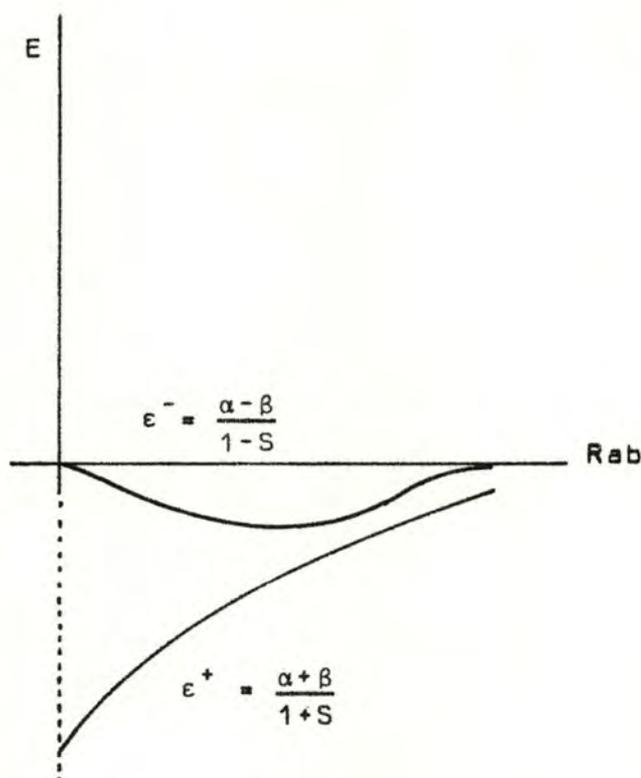
$$\alpha = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{2}{R_{ab}} - 2e^{-2R_{ab}} \left(1 + \frac{1}{R_{ab}} \right) \right\}$$

$$\beta = -\frac{1}{2} \left\{ 1 - e^{-R_{ab}} (1 + R_{ab}) \right\}$$

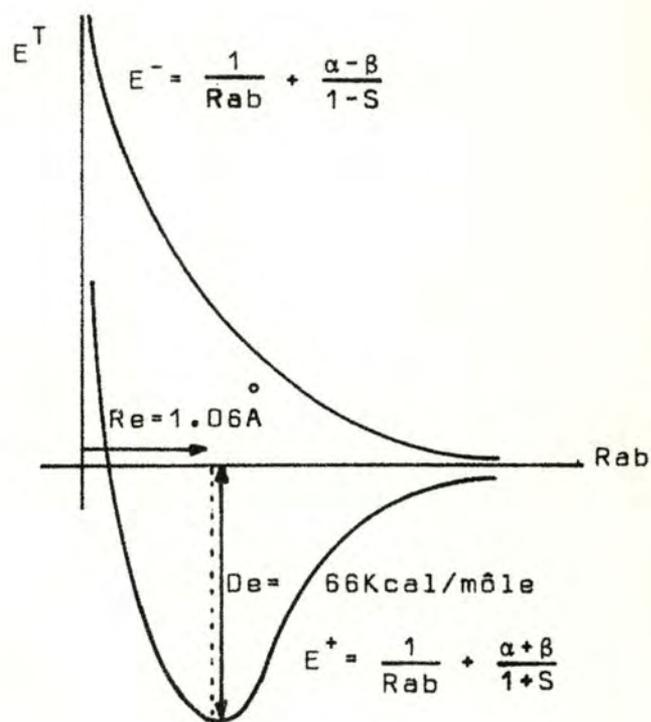
$$= e^{-R_{ab}} \left(1 + R_{ab} + \frac{1}{3} R_{ab}^2 \right)$$

l'énergie des deux états électroniques varie donc avec la distance.

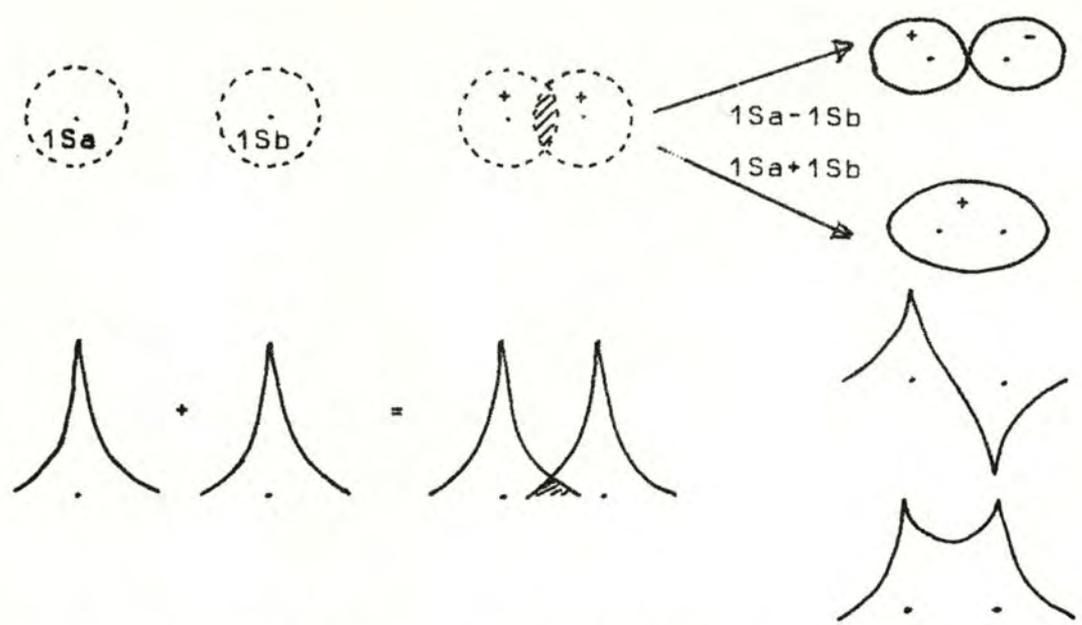
Energie électronique



Energie Totale



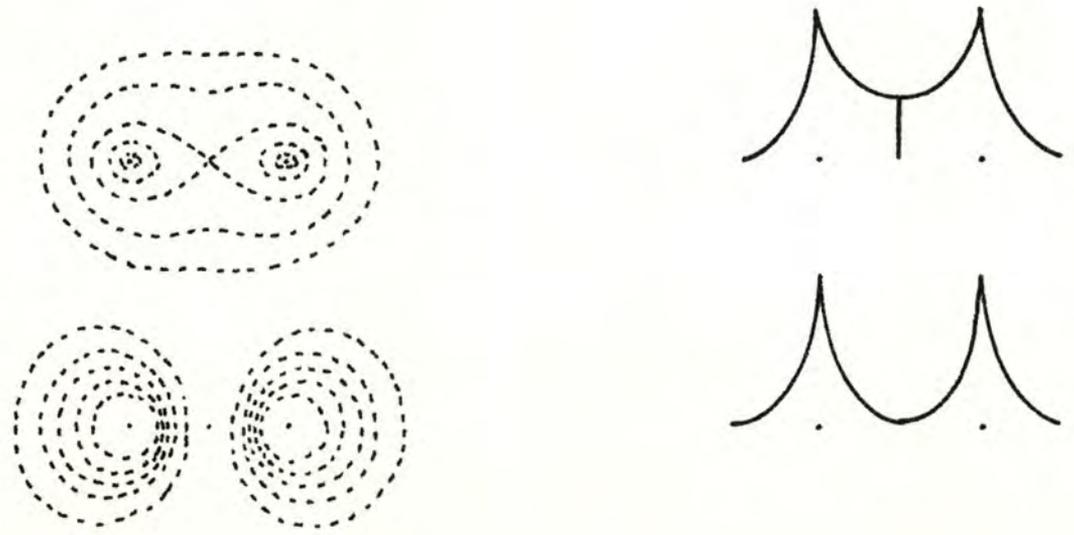
La fonction d'onde est représentée, soit par des courbes d'isodensité, soit en mettant en graphique la valeur de la fonction d'onde suivant la ligne joignant les noyaux.



la densité électronique est égale au produit de la charge de l'électron et du carré des fonctions d'onde :

$$\rho^+ (r) = e \left\{ \frac{1S_a(r) + 1S_b(r)}{\sqrt{2(1+S)}} \right\}^2$$

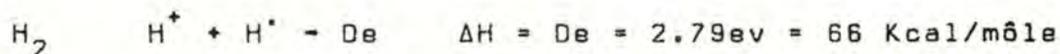
$$\rho^- (r) = e \left\{ \frac{1S_a(r) - 1S_b(r)}{\sqrt{2(1-S)}} \right\}^2$$



Les fonctions d'onde moléculaires LCAO de H_2^+ apparaissent comme étant des fonctions d'onde moléculaires, solutions approchées de l'équation de Schrödinger de la molécule et obtenues en combinant linéairement des fonctions d'onde atomiques, solutions exactes de l'équation de Schrödinger de l'atome. La combinaison des *deux* fonctions atomiques donne *deux* fonctions d'onde moléculaires : l'une liante, obtenue par la combinaison additive, correspond à un état d'énergie inférieure à celle du système initial; c'est elle qui est responsable de la liaison entre les deux atomes; l'autre fonction, antiliante, correspond à un état d'énergie supérieure. Les orbitales présentent une symétrie cylindrique autour de l'axe de la liaison et sont dites σ .

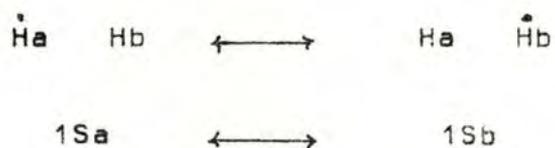
Dans les schémas, la zone de recouvrement entre deux fonctions d'onde atomiques de même signe indique la possibilité de formation d'une fonction moléculaire liante et, dès lors, une augmentation de stabilité. Les deux fonctions atomiques se recouvrent dans la région située entre les noyaux. Dans la fonction liante, l'électron se situera la plupart du temps entre les noyaux, cette configuration donne à la force d'attraction entre l'électron et les deux noyaux sa valeur maximum. Dans la fonction antiliante, il existe un noeud dans la région située entre les deux noyaux, l'électron sera principalement localisé dans la portion de l'espace extérieure à la région de recouvrement.

Le gain de stabilité est ainsi lié à la présence de l'électron dans une région de liaison. La profondeur du minimum est connue comme l'énergie de dissociation et correspond à la quantité d'énergie qui doit être fournie au système pour briser la liaison :



l'importance de D_e renseigne sur la stabilité de la molécule. Le minimum de la courbe correspond à la distance d'équilibre ($R_e = 1.06 \text{ \AA}$).

L'augmentation de stabilité de H_2^+ vis-à-vis de $H^+ + H$ peut, en un sens, provenir de la *résonance* entre deux structures. L'une représentée par $1S_a$ correspond à un électron situé sur le proton a, l'autre représentée par $1S_b$ correspond à un électron situé sur b.



Il s'agit ici de l'exemple le plus simple de stabilisation d'une molécule par résonance entre plusieurs structures. Notons l'analogie avec l'abaissement de fréquences des modes normaux de vibration lorsque deux systèmes en vibration sont couplés.

I. 2. La théorie des orbitales moléculaires

Dans le paragraphe précédent, nous avons étudié le mouvement d'un électron dans le champ de deux noyaux positifs. Nous avons déterminé deux fonctions d'onde, liante et antiliante, et les énergies totales de ces deux états moléculaires.

Dans le cas d'atomes ou de molécules contenant plusieurs électrons, on diminue la complexité du problème en étudiant le mouvement d'un électron dans le champ de noyaux positifs *et* dans le champ moyen des autres électrons. Il s'agit de la *théorie des orbitales moléculaires*; chaque électron est ainsi décrite par une *fonction d'onde monoélectronique* à laquelle on donne le nom d'*orbitale atomique* ou moléculaire. La fonction d'onde polyélectronique est le produit des orbitales (monoélectroniques).

Comme dans le cas de l'ion positif H_2^+ , on simplifie la solution du problème en développant les orbitales moléculaires (fonctions d'onde moléculaire pour H_2^+) en combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes constitutants (fonctions d'onde atomiques de H dans le cas de H_2 et de H_2^+).

Mathématiquement, cela revient à écrire la fonction d'onde décrivant l'ensemble des électrons comme un produit d'orbitales moléculaires décrivant chacune un électron :

$$\psi (1,2,3,\dots,n) = \phi_1 (1) \phi_2 (2) \dots \phi_n (n)$$

Pour orbitales moléculaires $\{\phi\}$, nous prenons des combinaisons linéaires des orbitales atomiques $\{\chi\}$ des atomes isolés

$$\phi_i (r) = \sum_{\rho} C_{i\rho} \chi_{\rho} (r)$$

les coefficients $\{C_{ip}\}$ sont déterminés dans chaque cas particulier. Les orbitales moléculaires sont les solutions d'une équation de Schrödinger monoélectronique.

$$h(r) \phi_j (r) = \epsilon_j \phi_j (r)$$

où $h(r)$ est un hamiltonien effectif comportant le terme cinétique de l'électron, le terme d'attraction entre un électron et les noyaux, un terme d'interaction d'un électron avec la densité électronique moyenne des autres électrons.

Une orbitale ϕ_j décrit un niveau monoélectronique d'énergie ϵ_j . L'état fondamental est obtenu en plaçant les électrons sur les niveaux les plus bas, à raison de deux au plus par niveau pour satisfaire le principe de Pauli.

Dans ces conditions, l'énergie totale est la somme des énergies associées à chacun des électrons,

$$E = \sum_{\mu} \epsilon_{\mu}$$

et la densité électronique totale est la somme des densités électroniques partielles associées à chacun des électrons, c'est-à-dire la somme des carrés des orbitales :

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{\mu} \rho_{\mu}(\vec{r}) = e \sum_{\mu} \phi_{\mu}^2(\vec{r})$$

Insistons sur le fait qu'il s'agit d'une approximation résultant du choix particulier de la fonction d'onde polyélectronique comme un produit de fonctions monoélectroniques.

I. 3. La molécule d'hydrogène

La molécule d'hydrogène est un système de deux électrons évoluant dans le champ de deux protons. On aura à considérer des termes cinétiques relatifs aux électrons 1 et 2 ($-\hbar^2/2m \nabla^2$ et $-\hbar^2/2m \nabla^2$) des termes d'attraction entre noyaux et électrons ($-e^2/ra_1, -e^2/ra_2, -e^2/r_{b1}$ et $-e^2/r_{b2}$) un terme de répulsion entre les électrons (e^2/r_{12}) et un terme de répulsion entre les noyaux (e^2/Rab). On a ainsi à résoudre l'équation de Schrödinger :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{ra_1} - \frac{e^2}{ra_2} - \frac{e^2}{rb_1} - \frac{e^2}{rb_2} + \frac{e^2}{r_{12}} + \frac{e^2}{Rab} \right\} \psi (1,2) = E^T \psi (1,2)$$

Compte tenu du terme constant e^2/Rab pour une configuration nucléaire donnée, on a :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta_2 - \frac{e^2}{ra_1} - \frac{e^2}{ra_2} - \frac{e^2}{rb_1} - \frac{e^2}{rb_2} + \frac{e^2}{r_{12}} \right\} \psi (1,2) = E \psi (1,2) ; E^T = E + \frac{e^2}{Rab}$$

Dans la théorie des orbitales moléculaires, on assimile les systèmes de deux particules en interaction à un système de particules indépendantes.

$$H (1,2) \approx h(1) + h(2)$$

$$\psi (1,2) \approx \phi_1 (1) \phi_2 (2)$$

ϕ_1 et ϕ_2 sont les orbitales moléculaires, solutions de l'équation monoélectronique :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{ra_1} - \frac{e^2}{rb_1} + V' \right\} \phi_i (1) = \epsilon_i \phi_i (1)$$

V' est le potentiel de répulsion moyen créé par l'électron 2 sur l'électron 1.

En développant les orbitales moléculaires de façon similaire aux fonctions d'onde de H_2^+ , on obtient les orbitales :

$$\phi = \frac{1S_a \pm 1S_b}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

et les énergies monoélectroniques associées aux orbitales :

$$\epsilon = \frac{\alpha \pm \beta}{1 \pm S}$$

les intégrales α , β et S ont des valeurs différentes dans H_2^+ et dans H_2 .

$$\begin{aligned} \alpha^{H_2} &= \int 1S_a \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta_1 - \frac{e^2}{ra_1} - \frac{e^2}{rb_1} + V' \right\} 1S_a \, d\tau = \\ &\alpha^{H_2^+} + \int 1S_a V' 1S_a \, d\tau \quad \alpha^{H_2} > \alpha^{H_2^+} \\ \beta^{H_2} &= \beta^{H_2^+} + \int 1S_a V' 1S_b \, d\tau \quad \beta^{H_2} > \beta^{H_2^+} \end{aligned}$$

Il est important de constater que l'approximation des orbitales moléculaires définit des quantités théoriques qui ne sont pas mesurables directement, telles les densités et les énergies d'orbitales et des quantités globales mesurables, telles les densités et les énergies totales.

Les orbitales sont des fonctions mathématiques positives ou négatives.

$$\phi^\pm(r) = \frac{1S_a(r) \pm 1S_b(r)}{\sqrt{2(1 \pm S)}}$$

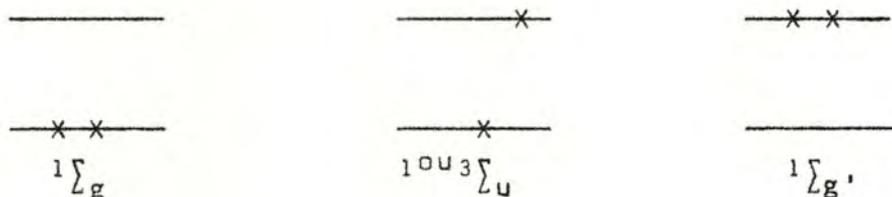
Les densités électroniques associées aux orbitales sont des quantités positives.

$$\rho^{\pm}(r) = \frac{1S_a^2(r) + 1S_b^2(r) \pm 2 1S_a(r) 1S_b(r)}{2(1 \pm S)}$$

Les énergies des orbitales sont des fonctions de la distance internucléaire.

$$\epsilon^{\pm}(r) = \frac{\alpha(R_{ab}) \pm \beta(R_{ab})}{1 \pm S(R_{ab})}$$

Les énergies et densités électroniques totales dépendent de la configuration électronique :



$$\psi(1,2) \approx \phi^+(1)\phi^+(2) \quad \psi(1,2) \approx \phi^+(1)\phi^-(2) \quad \psi(1,2) \approx \phi^-(1)\phi^-(2)$$

$$E(1\Sigma_g) = E_{\text{é1}}(1\Sigma_g) + e^2/R_{ab} \approx 2\epsilon^+ + e^2/R_{ab}$$

$$E(1^{\text{ou}}3\Sigma_u) = E_{\text{é1}}(1^{\text{ou}}3\Sigma_u) + e^2/R_{ab} \approx \epsilon^+ + \epsilon^- + e^2/R_{ab}$$

$$E(1\Sigma_g') = E(1\Sigma_g') + e^2/R_{ab} \approx 2\epsilon^- + e^2/R_{ab}$$

$$\rho(1\{g\}) = 2\rho^+(r) = \frac{1S_a^2(r) + 1S_b^2(r) + 2\ 1S_a(r)\ 1S_b(r)}{(1 + S)}$$

$$\begin{aligned} \rho(1-3\{u\}) = \rho^+(r) + \rho^-(r) &= \frac{1S_a^2(r) + 1S_b^2(r) + 2\ 1S_a(r)\ 1S_b(r)}{2(1 + S)} \\ &+ \frac{1S_a^2(r) + 1S_b^2(r) - 2\ 1S_a(r)\ 1S_b(r)}{2(1 - S)} \end{aligned}$$

$$\rho(1\{g, \cdot\}) = 2\rho^-(r) = \frac{1S_a^2(r) + 1S_b^2(r) - 2\ 1S_a(r)\ 1S_b(r)}{(1 - S)}$$

I. 4. Séparation des mouvements nucléaires de vibration et de rotation et des mouvements électroniques

I. 4. α. Séparation des mouvements électroniques et nucléaires

Dans les paragraphes précédents, nous avons étudié le mouvement des électrons dans le champ des noyaux fixes. En réalité, les noyaux et les électrons sont en mouvement continu et nous avons à résoudre une *équation de Schrödinger totale*. Par exemple dans le cas de H_2^+ , nous avons l'équation :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b - \frac{\hbar^2}{2m} \Delta^2 - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}} \right\} \psi(\underline{X}^{él}, \underline{X}_a, \underline{X}_b) =$$

$$E \psi(\underline{X}^{él}, \underline{X}_a, \underline{X}_b)$$

l'équation utilisée au premier paragraphe est une *équation de Schrödinger électronique* obtenue par l'*approximation de Born et Oppenheimer*, en négligeant les termes cinétiques des noyaux vis-à-vis de ceux des électrons.

$$- \frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a \longrightarrow 0$$

$$- \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b \longrightarrow 0$$

L'approximation de Born et Oppenheimer revient ainsi à séparer l'équation de Schrödinger totale :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b \right\} + \left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta - \frac{e^2}{r_a} - \frac{e^2}{r_b} + \frac{e^2}{R_{ab}} \right\} =$$

$H^{nucl.}$

$H^{él.}$

et à approcher la fonction d'onde totale par :

$$\psi(\underline{X}^{él}, \underline{X}_a, \underline{X}_b) = \psi^{él.}(\underline{X}^{él}, \underline{R}) \psi^{nucl.}(\underline{R})$$

La fonction d'onde électronique est la solution de :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2m} \Delta + V(\underline{x}, R) \right\} \psi^{\text{él}}(\underline{x}, R) = E^{\text{él}}(R) \psi^{\text{él}}(\underline{x}, R)$$

où nous remarquons la dépendance de l'énergie électronique vis-à-vis de la distance internucléaire.

Si nous admettons la forme approchée de fonction d'onde, en multipliant :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b + H^{\text{él}}(\underline{x}, R) \right\} \psi^{\text{él}}(\underline{x}, R) \psi^{\text{nucl}}(R) = E \psi^{\text{él}}(\underline{x}, R) \psi^{\text{nucl}}(R)$$

par $\psi^{*\text{él}}(\underline{x}, R)$ et en intégrant sur tout l'espace électronique, tenant compte de

$$\int \psi^{*\text{él}}(\underline{x}, R) \psi^{\text{él}}(\underline{x}, R) d\underline{v} = 1$$

$$\int \psi^{*\text{él}}(\underline{x}, R) H^{\text{él}}(\underline{x}, R) d\underline{v} = E^{\text{él}}(R)$$

on obtient :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b + E^{\text{él}}(R) \right\} \psi^{\text{nucl}}(R) = E \psi^{\text{nucl}}(R)$$

Il apparaît donc, comme conclusion importante que l'*énergie électronique* est le *potentiel* du mouvement nucléaire et fournit les différents états vibrationnels d'un niveau d'énergie. Le processus normal de résolution est donc

- 1) de calculer l'énergie électronique totale pour différentes configurations nucléaires et en tirer la courbe $E = f(R)$

2) d'utiliser la courbe $E = f(R)$ comme le potentiel du mouvement nucléaire et d'en tirer les niveaux vibrationnels et rotationnels possibles.

I. 4. β. La courbe de Morse

Morse a montré qu'il existe une fonction analytique qui fournit une bonne approximation de la courbe $E = f(R)$ pour les molécules diatomiques :

$$E(R) = D_e \{ e^{-2a(R-R_0)} - 2e^{-a(R-R_0)} \}$$

où R_0 est la distance à l'équilibre et D_e l'énergie de dissociation de la molécule

$$\text{si } R = R_0 \quad E(R_0) = D_e \{ + e^{-0} - 2e^{-0} \} = -D_e$$

$$\text{si } R = \infty \quad E(\infty) = D_e \{ + e^{-\infty} - 2e^{-\infty} \} = 0$$

le premier terme décroît plus rapidement et est positif; il rend compte de la partie répulsive. Le terme attractif présente une dérivée plus faible.

Afin de séparer les contributions harmoniques et anharmoniques de la courbe de Morse, il convient de développer la courbe de Morse en séries :

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \frac{x^4}{4!} + \dots (-1)^n \frac{x^n}{n!}$$

$$e^{-2a(R-R_0)} = 1 - 2a(R-R_0) + 2a^2(R-R_0)^2 - \frac{4}{3}a^3(R-R_0)^3 + \frac{2}{3}a^4(R-R_0)^4$$

$$2e^{-a(R-R_0)} = 2 - 2a(R-R_0) + a^2(R-R_0)^2 - \frac{1}{3}a^3(R-R_0)^3 + \frac{1}{12}a^4(R-R_0)^4$$

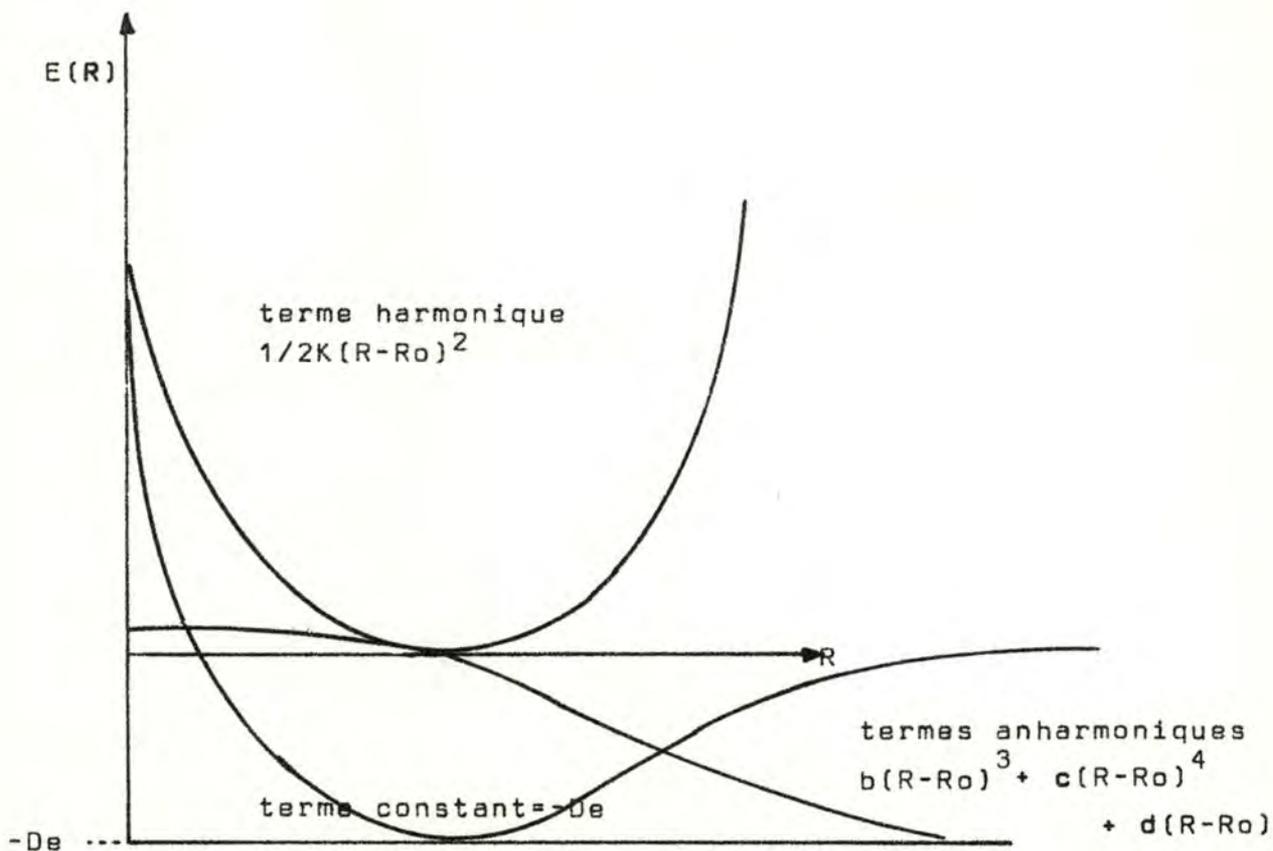
on en tire aisément :

$$E(R) = -D_e + D_e a^2 (R-R_0)^2 - D_e a^3 (R-R_0)^3 + \frac{7}{12} a^4 (R-R_0)^4$$

En comparant le terme harmonique $D_e a^2 (R-R_0)^2$ à l'expression bien connue $\frac{1}{2} K (R-R_0)^2$, on en tire une relation simple de a en fonction de la constante de force K et de l'énergie de dissociation D_e :

$$a = \sqrt{0,5 K/D_e}$$

$$E(R) = -D_e + \frac{1}{2} K (R-R_0)^2 - \left(\frac{K}{2}\right)^{3/2} D_e^{-1/2} (R-R_0)^3 + \frac{7}{48} \frac{K^2}{D_e} (R-R_0)^4$$



I. 4. Y. La séparation des mouvements de vibration et de rotation

L'hamiltonien correspondant au mouvement nucléaire :

$$\left\{ -\frac{\hbar^2}{2M_a} \Delta_a - \frac{\hbar^2}{2M_b} \Delta_b + \left[-D_e - \frac{1}{2}K (R-R_0)^2 + \dots \right] \right\} \psi(\underline{R}) = E\psi(\underline{R})$$

peut se décomposer en un hamiltonien de vibration $H(R)$ et un hamiltonien de rotation autour du centre de gravité $H(\theta, \phi)$. Si on néglige les interactions entre ces deux mouvements, la fonction nucléaire $\psi(R)$ sera un produit d'une fonction de vibration et d'une fonction de rotation, avec les conséquences :

$$H^{\text{vib}} \psi^{\text{vib}} = E^{\text{vib}} \psi^{\text{vib}}$$

$$H^{\text{rot}} \psi^{\text{rot}} = E^{\text{rot}} \psi^{\text{rot}}$$

$$H \psi = E \psi = (E^{\text{rot}} + E^{\text{vib}}) \psi^{\text{vib}} \psi^{\text{rot}}$$

les solutions des problèmes vibrationnels et rotationnels sont déterminées en mécanique ondulatoire :

$$E^{\text{vib}}(n) = \left(n + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad \text{terme harmonique}$$

$$+ \frac{3}{64\pi^4} (2n^2 + 2n + 1) \frac{\hbar^2 b}{\mu^2 \nu_0^2} \quad \text{terme anharmonique}$$

$$\text{avec } \nu_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{K}{\mu}}$$

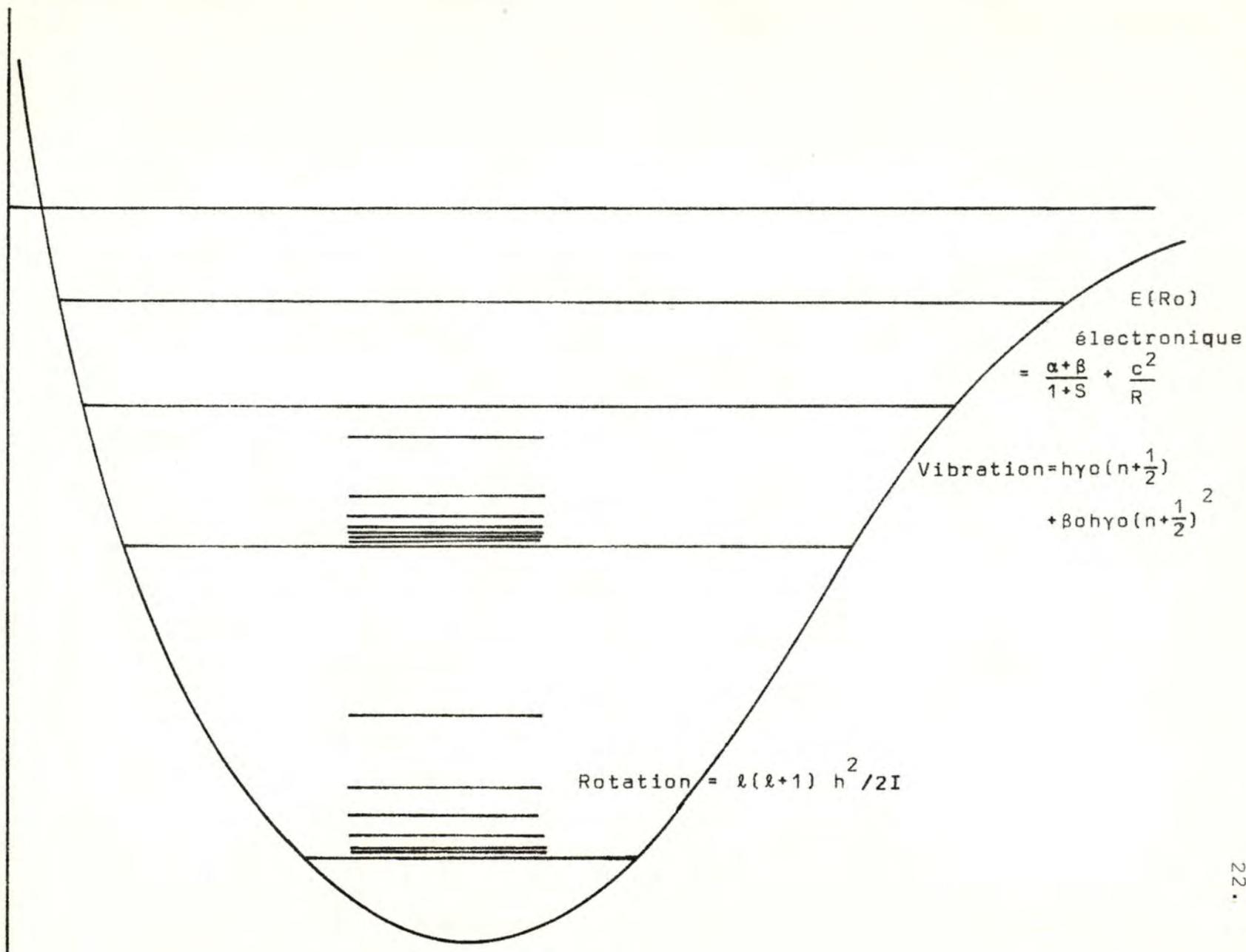
$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{M_a} + \frac{1}{M_b}$$

$$b = \frac{7}{48} \frac{K^2}{D_e}$$

$$E^{\text{rot}}(l) = l(l+1) \frac{\hbar^2}{2I} \quad \text{avec } I = \mu R_0^2$$

on en tire l'expression générale de l'énergie de l'état fon-
damental :

$$E_{H_2^+} = \frac{\alpha(R_0) + \beta(R_0)}{1 + S(R_0)} + \frac{e^2}{R_0} + h\nu_0\left(h + \frac{1}{2}\right) + \beta_0 h\nu_0 \left(h + \frac{1}{2}\right)^2 + \ell(\ell+1) \frac{\hbar^2}{2I}$$



I. 5. Etude comparative de H_2 et de H_2^+

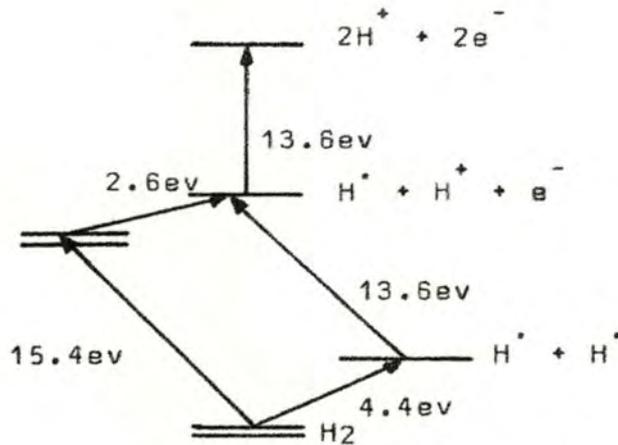
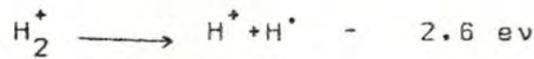
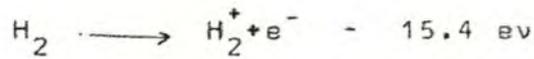
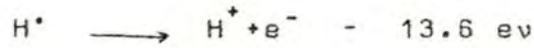
La longueur d'une liaison est une grandeur expérimentale utile et reliée à la structure électronique. La longueur de liaison est conventionnellement la distance internucléaire d'équilibre séparant deux atomes. Il faut cependant noter que même au zéro absolu, la liaison de H_2 ou de H_2^+ s'allonge et se contracte en permanence dans un mouvement de vibration. Les longueurs de liaison sont respectivement 1.06 Å et 0.74 Å dans H_2 et H_2^+ . La molécule d'hydrogène a ainsi une longueur de liaison plus faible (une liaison σ) que la molécule ionisée (une demi liaison σ). L'énergie de dissociation est l'énergie nécessaire pour rompre une liaison; elle sera d'autant plus importante que la liaison est forte. Elles sont de 61.06 Kcal/môle pour H_2^+ (1/2 liaison σ) et de 103.2 Kcal/môle pour H_2 (1 liaison σ).

Le fait d'avoir deux électrons appariés (H_2) ou un électron célibataire (H_2^+) influence également le caractère magnétique des composés. Un corps *paramagnétique* est attiré par un champ magnétique avec une force proportionnelle au produit du champ et de son gradient. Une substance *diamagnétique* est repoussée par le champ. Les molécules ou les atomes qui ont des électrons célibataires sont paramagnétiques; en effet, le spin d'un électron non apparié crée un moment paramagnétique permanent auquel s'ajoute une contribution due au mouvement propre de l'électron. L'action du champ magnétique crée des moments magnétiques induits de sens opposé à celui du champ et se traduisant par une répulsion; c'est le diamagnétisme.

Le paramagnétisme des atomes ou des petites molécules qui provient des électrons non appariés est plus grand que le diamagnétisme induit. La molécule apparaît globalement comme para-

magnétique (H_2^+). Les systèmes n'ayant pas d'électrons célibataires, n'ont pas de paramagnétisme et sont donc diamagnétiques.

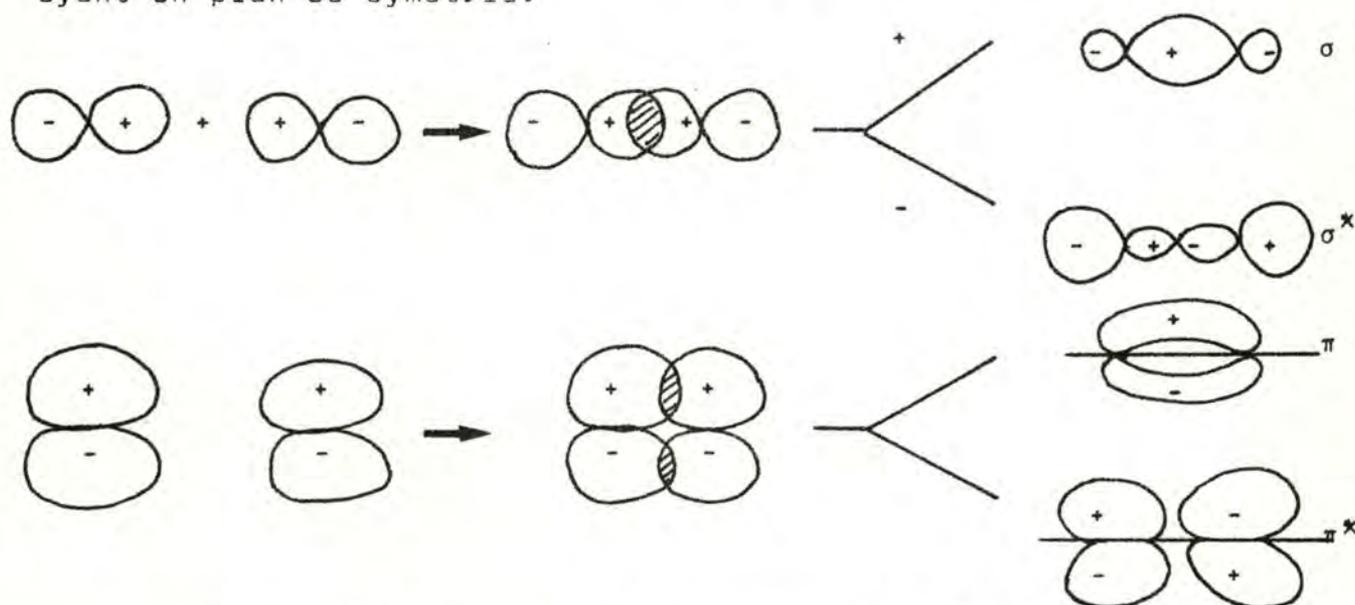
Les résultats énergétiques peuvent être résumés par les équations:



I. 6. Les molécules biatomiques homonucléaires

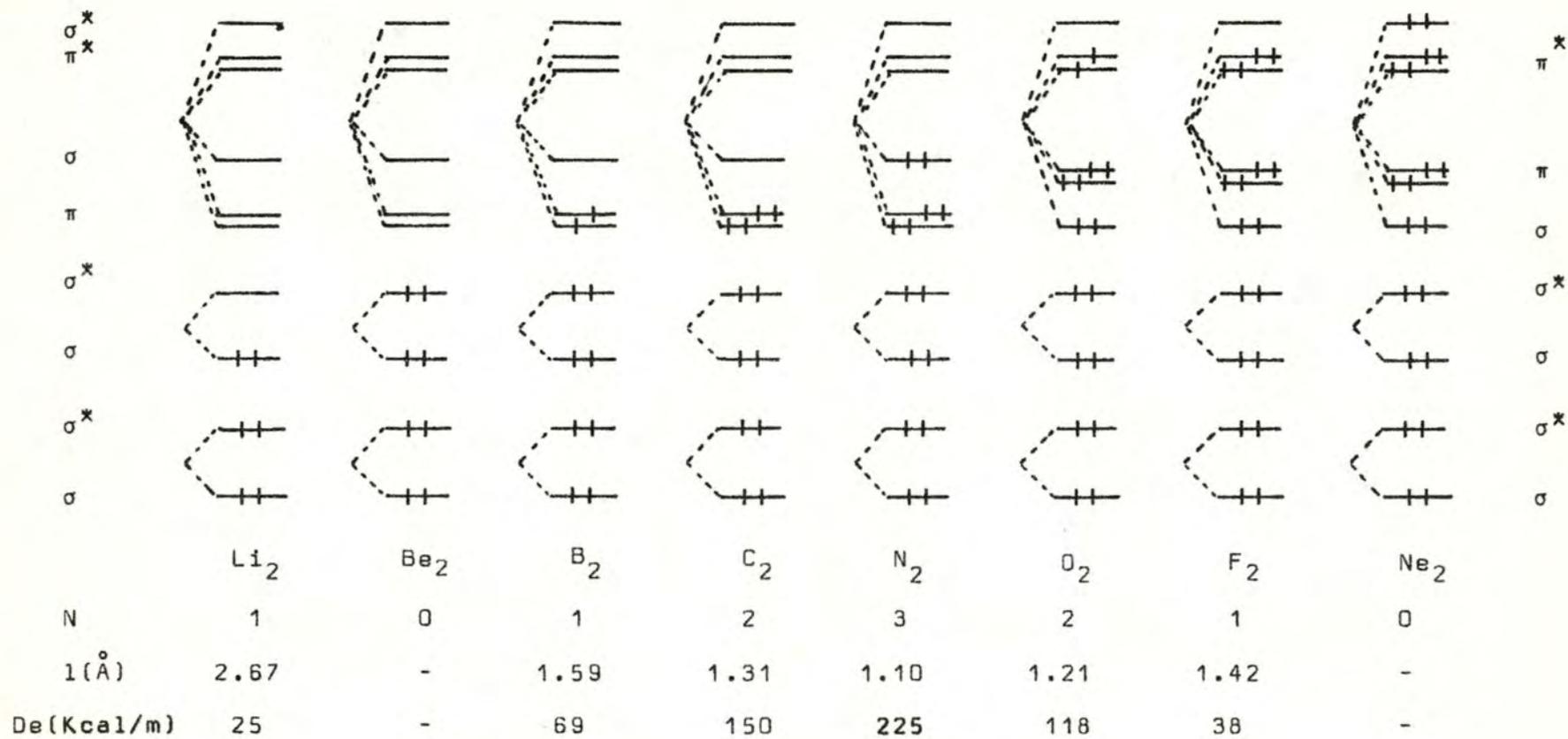
Nous avons montré que, dans le cas de la molécule d'hydrogène, les orbitales de symétrie S se combinent de deux façons pour donner naissance, soit à une orbitale liante, soit à une orbitale antiliante.

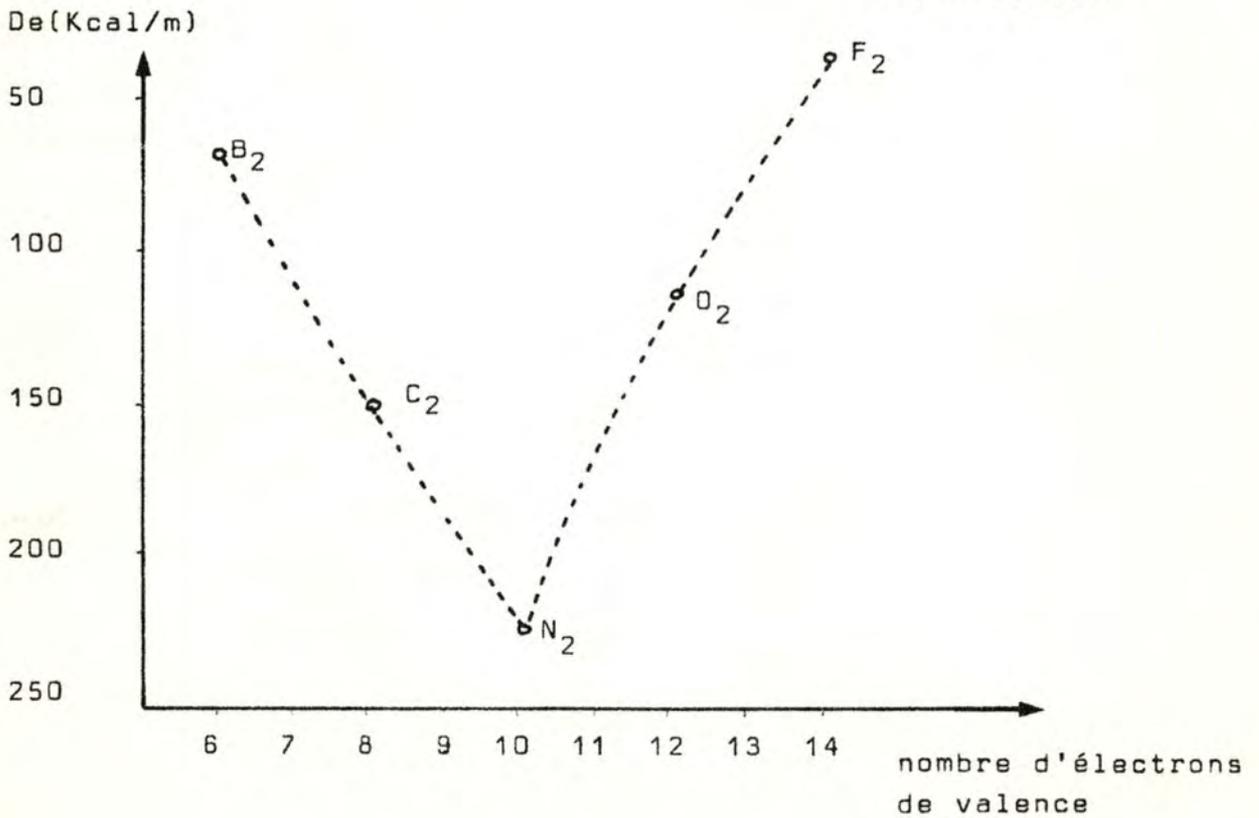
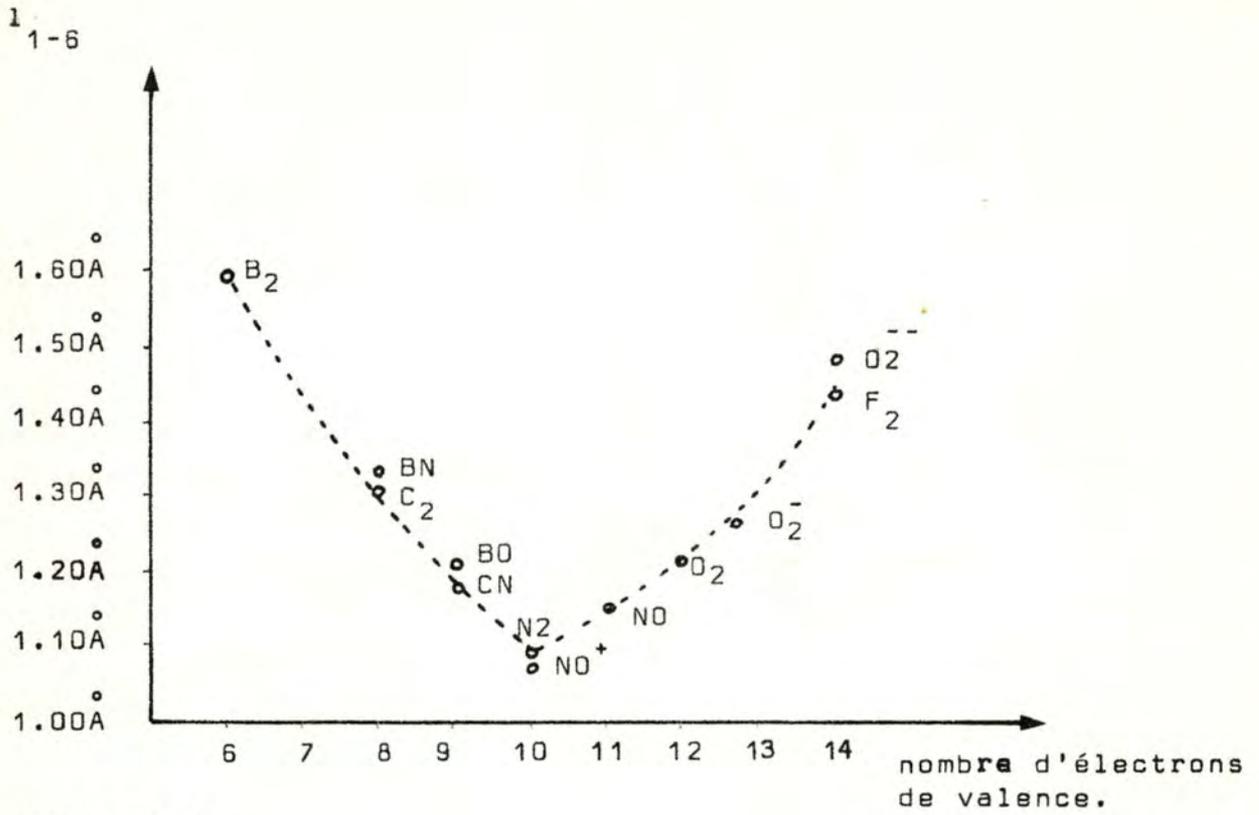
En toute généralité, deux types de recouvrement sont possibles; les recouvrements axiaux donnent naissance à des orbitales moléculaires de type σ à symétrie de révolution, les recouvrements latéraux donnent naissance à des orbitales de type π ayant un plan de symétrie.



Une orbitale antiliante est symbolisée par la même lettre que l'orbitale liante correspondante, mais la lettre est affectée d'une étoile qui reflète l'état d'énergie moins stable (excité).

Dans les molécules biatomiques, on admet qu'une liaison existe lorsque l'orbitale liante correspondante est complètement remplie par deux électrons appariés; cette liaison n'existerait plus si l'orbitale antiliante correspondante est également remplie : le gain d'énergie obtenu en remplissant l'orbitale liante





I. 7. Molécules diatomiques hétéronucléaires

Le problème des molécules diatomiques hétéronucléaires ne diffère pas, en principe, de celui des molécules homonucléaires. Les densités électroniques ne sont plus symétriques par rapport au plan médiateur du segment joignant les deux noyaux. La structure des orbitales moléculaires reflètera la capacité d'un atome à céder ou à attirer les électrons. Une mesure de cette capacité est donnée par l'électronégativité.

I. 7. a. Echelles d'électronégativité

Pauling constate que l'énergie de dissociation d'une molécule biatomique hétéronucléaire est plus grande que les énergies de dissociation des molécules homonucléaires correspondantes.

$$D_{ab} > \sqrt{D_{aa} \cdot D_{bb}}$$

Il définit alors la différence d'électronégativité entre deux atomes A et B comme :

$$X_A - X_B = 0.208 \sqrt{D_{ab} - \sqrt{D_{aa} \cdot D_{bb}}}$$

Allred et Rochow relie l'électronégativité à la force d'attraction entre un électron de valence et un noyau. Z^* est la charge nucléaire effective, r le rayon covalent qui pour une molécule homonucléaire est la moitié de la longueur de liaison.

$$f = \frac{Z^* e^2}{r^2}$$

La comparaison de f pour les molécules diatomiques homonucléaires avec l'électronégativité de Pauling fournit la relat:

$$X_A = 0,359 \frac{Z^* A}{r_A} + 0.744$$

Mulliken définit l'électronégativité d'un atome comme la moyenne arithmétique de l'énergie d'ionisation (PI) et à l'affinité électronique (EA) de l'atome

$$\chi = \frac{PI + EA}{2} \cdot 0.3175$$

le facteur 0.3175 permet d'ajuster à la valence de Mulliken lorsque PI et EA sont mesurés en eV.

I. 7. β. Moments dipolaires

Lorsque, dans une molécule biatomique hétéronucléaire, l'atome B est moins électronégatif que A, la densité électronique sera plus grande au voisinage de A. La molécule A-B sera donc un dipôle; le moment dipolaire orienté des charges négatives, vers les charges positives a pour module :

$$\mu = R q$$

on exprime le moment dipolaire en *Debye* ($= 10^{-18}$ cgs). Si on compare le moment dipolaire théorique d'une molécule (μ_0) en supposant complète la séparation de charge, on peut apprécier le caractère ionique partiel de la liaison covalente :

$$\begin{array}{l} \text{Li} - \text{H} \\ \quad \cdot \\ \quad \text{1.60\AA} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mu_0 = 1 \times 4,803 \times 10^{-10} \times 1.60 \times 10^{-8} \text{ cgs} = 7.7 \text{ D} \\ \mu = 5.9 \text{ D} \end{array}$$

$$\mu/\mu_0 = 77 \% \text{ de caractère ionique.}$$

$$\begin{array}{l} \text{H} - \text{Cl} \\ \quad \cdot \\ \quad \text{1.27} \end{array} \quad \begin{array}{l} \mu_0 = 1 \times 4,803 \times 10^{-10} \times 1.27 \times 10^{-8} \text{ cgs} = 6.1 \text{ D} \\ \mu = 1.03 \text{ D} \end{array}$$

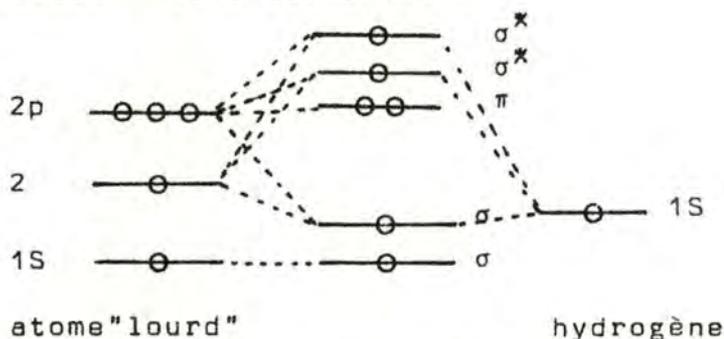
$$\mu/\mu_0 = 17 \% \text{ de caractère ionique.}$$

I. 7. Y. Structure des orbitales moléculaires des molécules hétéronucléaires

Les orbitales moléculaires se déduisent simplement par des raisonnements intuitifs.

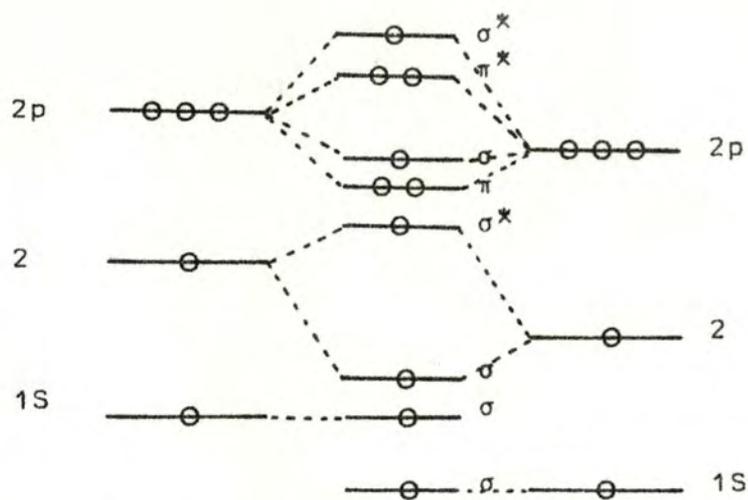
Dans les hydrures (Li H ou HCl), on observe :

- l'orbitale de coeur de l'atome "lourd", couche K non perturbée par la liaison chimique
- trois orbitales σ résultant des interactions 2S, 2px et 1SH
- deux orbitales π de l'atome lourd

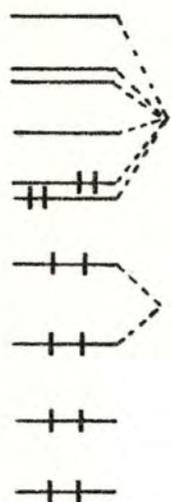


dans les molécules contenant deux atomes de la seconde ligne du tableau de Mendelejeff, on observe

- deux orbitales de coeur correspondant aux couches K des atomes isolés
- deux orbitales (σ et σ^*) formées par les combinaisons 2s
- deux orbitales (σ et σ^*) formées par les combinaisons 2px
- quatre orbitales ($\pi, \pi^*, \bar{\pi}, \bar{\pi}^*$) formées par les combinaisons 2py et 2pz



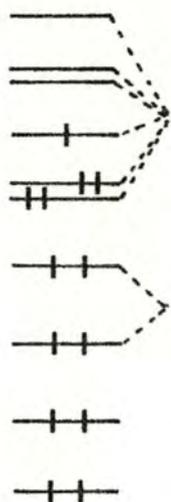
On tire de ce schéma des renseignements analogues à ceux obtenus pour les molécules homonucléaires.



8

$$3-1 = 2$$

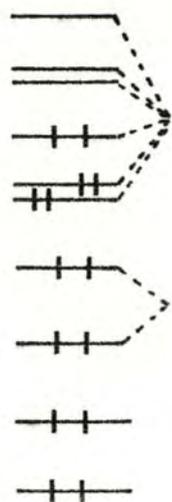
BN 1.28\AA
 C_2 1.31\AA



9

$$3.5-1 = 2.5$$

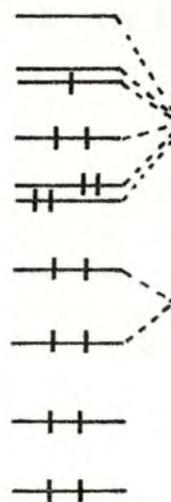
BO 1.21\AA



10

$$4-1 = 3$$

CO 1.13\AA
 NO^+ 1.06\AA
 CN^- 1.14\AA
 N_2 1.10\AA



11

$$4-1.5 = 2.5 \text{ nombre de Herzberg}$$

NO 1.15\AA longueur de liaison

nombre d'électrons de valence

CHAPITRE II

LA STRUCTURE DES PETITES MOLECULES.

Ce chapitre constitue l'intermédiaire entre le précédent (Structure des molécules biatomiques) et le suivant (Structure des molécules organiques). Il donne quelques règles simples pour préciser la structure géométrique et, dès lors, électronique des petites molécules.

II. 1. Signification géométrique du principe de Pauli

On sait que le carré de la fonction d'onde d'un électron représente la densité de probabilité de rencontrer l'électron au point considéré.

$$dP_M = |\psi(M)|^2 dV_M$$

$$\frac{dP_M}{dV_M} = |\psi(M)|^2$$

Dans le cas d'un système de deux électrons, l'indiscernabilité des particules ne permet pas de distinguer les situations où l'on intervertit les coordonnées de deux électrons.



$$dP_{12} = |\psi(M_1 M_2)|^2 dV_{M_1} dV_{M_2}$$

$$dP_{21} = |\psi(M_2 M_1)|^2 dV_{M_1} dV_{M_2}$$

$$|\psi (M_1, M_2)|^2 = |\psi (M_2, M_1)|^2$$

$$\psi (M_1, M_2) = \pm \psi (M_2, M_1)$$

Le principe de Pauli établit que la fonction d'onde de fermions (électrons) est anti-symétrique vis-à-vis de l'échange des coordonnées d'espace et de spin de deux particules. On en déduit :

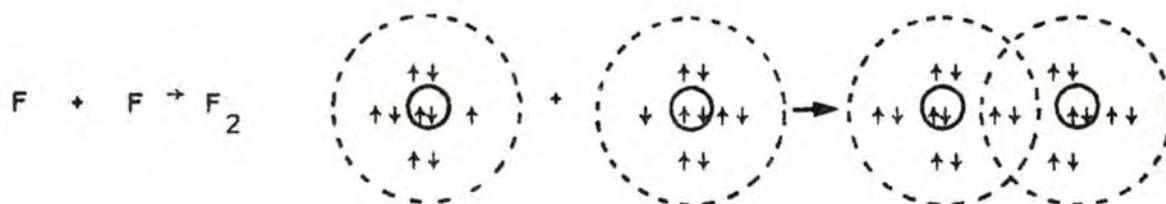
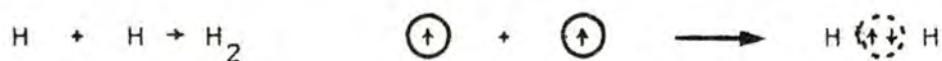
$$\psi (M\uparrow, M\uparrow) = - \psi (M\uparrow, M\uparrow) = 0$$

$$|\psi (M\uparrow, M\uparrow)|^2 = 0$$

Deux électrons de même spin ne peuvent occuper le même petit volume de l'espace et, pour des raisons de continuité, ils tendent à se placer angulairement le plus loin possible les uns des autres.

		coeurs	Nombre d'électrons de liaison	Représentation	
Li H	$\text{Li } \uparrow\uparrow \text{ H}$		2	2	Li-H
BeH_2	$\text{H } \uparrow\uparrow \text{ Be } \uparrow\uparrow$		3	4	H-Be-H linéaire
CH_2	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \uparrow \text{ C } \uparrow\uparrow\text{H} \\ \uparrow\uparrow \text{ H} \end{array}$		3	6	$:\text{C}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ coudé
H_2O NH_2^-	$\begin{array}{c} \uparrow\uparrow \\ \uparrow\uparrow \text{ O } \uparrow\uparrow\text{H} \\ \uparrow\uparrow \text{ H} \end{array}$		3	8	O $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ coudé
BH_3 CH_3^+	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \uparrow\uparrow \\ \text{H } \uparrow\uparrow \text{ B } \uparrow\uparrow \text{ H} \end{array}$		4	6	H-B $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ plan
CH_3^\cdot	$\begin{array}{c} \uparrow \\ \text{H } \uparrow\uparrow \text{ C } \uparrow\uparrow\text{H} \\ \uparrow\uparrow \\ \text{H} \end{array}$		4	7	$\cdot\text{C}$ $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ pyramidal
NH_3 CH_3^-	$\begin{array}{c} \uparrow\uparrow \\ \text{H } \uparrow\uparrow \text{ N } \uparrow\uparrow\text{H} \\ \uparrow\uparrow \\ \text{H} \end{array}$		4	8	N $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ pyramidal
CH_4 NH_4^+ OH_3	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \uparrow\uparrow \\ \text{H } \uparrow\uparrow \text{ C } \uparrow\uparrow\text{H} \\ \uparrow\uparrow \\ \text{H} \end{array}$		5	8	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ C $\begin{array}{c} \text{H} \\ \text{H} \end{array}$ octaédrique

Cette règle des gaz rares est respectée, lors de la formation des molécules, soit par *échange* d'électrons (électrovalence) soit par mise en commun d'électrons (covalence)



II. 2. Molécules triatomiques linéaires

La molécule de BeH_2 présente un centre de symétrie. On doit, dès lors, définir des orbitales qui possèdent les éléments de symétrie de la molécule. Ainsi, on peut écrire :

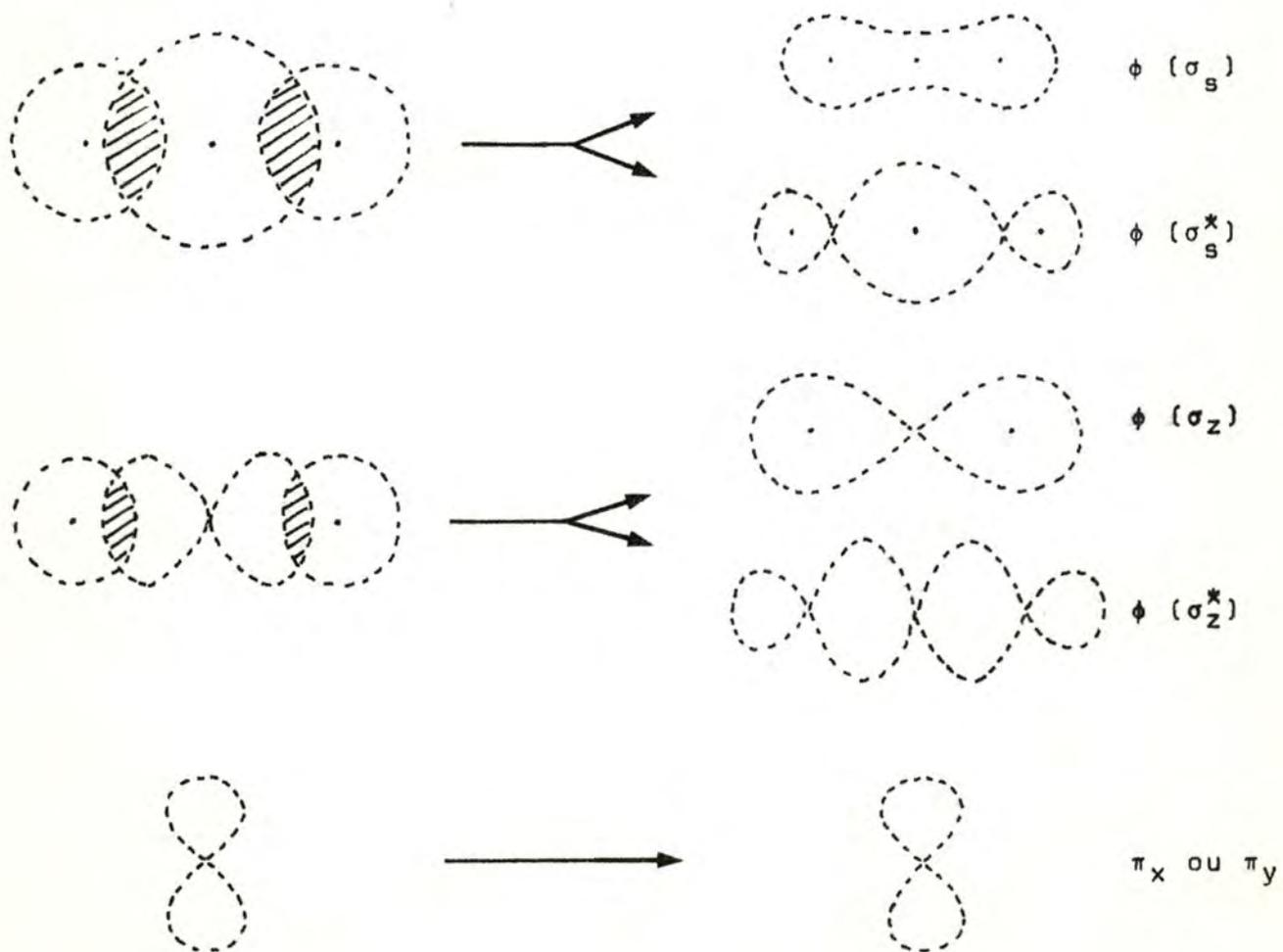
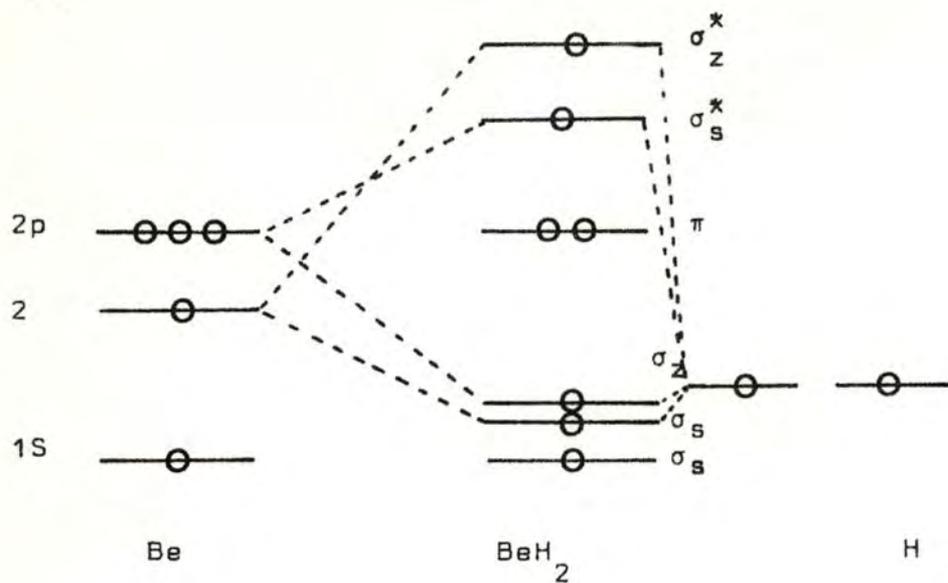
$$\begin{aligned} \phi(\sigma_S) &= \lambda_1 2S^{\text{Be}} + \lambda_2 (1S_a^{\text{H}} + 1S_b^{\text{H}}) && \text{symétriques} \\ &&& \text{vis-à-vis du} \\ \phi(\sigma_S^*) &= \lambda_1 2S^{\text{Be}} - \lambda_2 (1S_a^{\text{H}} + 1S_b^{\text{H}}) && \text{centre de symétrie} \\ \\ \phi(\sigma_Z) &= \lambda_1 2p^{\text{Be}} + \lambda_2 (1S_a^{\text{H}} - 1S_b^{\text{H}}) && \text{antisymétriques} \\ &&& \text{vis-à-vis du} \\ \phi(\sigma_Z^*) &= \lambda_1 2p^{\text{Be}} - \lambda_2 (1S_a^{\text{H}} - 1S_b^{\text{H}}) && \text{centre de symétrie} \end{aligned}$$

D'autres orbitales sont incorrectes car elles combinent des parties de symétrie différentes; par exemple :

$$\phi = \lambda_1 2S^{\text{Be}} \pm \lambda_2 (1S_a - 1S_b)$$

$$\phi = \lambda_1 2p_Z^{\text{Be}} \pm \lambda_2 (1S_a - 1S_b)$$

Les règles établies dans le cas des molécules biatomiques permettent de tirer une structure énergétique qualitative des orbitales moléculaires de la molécule de BeH_2 .



Les orbitales moléculaires de CO_2 peuvent être décrites de façon parallèle en remplaçant les orbitales de valence $1S$ par les orbitales de valence $2p_z$ de l'oxygène. En toute rigueur, il faudrait tenir compte des Orbitales Atomiques $2S$ de l'oxygène. On obtient ainsi :

$$\phi(\sigma_S) = \lambda_1 2S^C + \lambda_2 (2p_{z_a}^0 + 2p_{z_b}^0)$$

$$\phi(\sigma_S^*) = \lambda_1 2S^C - \lambda_2 (2p_{z_a}^0 + 2p_{z_b}^0)$$

$$\phi(\sigma_z) = \lambda_1 2p_z^C + \lambda_2 (2p_{z_a}^0 - 2p_{z_b}^0)$$

$$\phi(\sigma_z^*) = \lambda_1 2p_z^C - \lambda_2 (2p_{z_a}^0 - 2p_{z_b}^0)$$

les orbitales π sont construites à partir des orbitales de valence $2p_x$ et $2p_y$ des trois atomes :

$$\pi_x^{\ell} = \lambda_1 2p_x^C + \lambda_2 (2p_{x_a}^0 + 2p_{x_b}^0)$$

$$\pi_x^* = \lambda_1 2p_x^C - \lambda_2 (2p_{x_a}^0 + 2p_{x_b}^0)$$

$$\pi_y^{\ell} = \lambda_1 2p_y^C + \lambda_2 (2p_{y_a}^0 + 2p_{y_b}^0)$$

$$\pi_y^* = \lambda_1 2p_y^C - \lambda_2 (2p_{y_a}^0 + 2p_{y_b}^0)$$

$$\pi_x = 2p_{x_a}^0 - 2p_{x_b}^0$$

$$\pi_y = 2p_{y_a}^0 - 2p_{y_b}^0$$

Le schéma énergétique se déduit facilement.

II. 3. Molécules triatomiques non linéaires

La molécule d'eau est plane et présente un angle voisin de 105° . Les orbitales de valence sont $2S$ et $2p$ pour l'oxygène et $1S$ pour l'hydrogène. Les orbitales possibles sont :

$$\phi(\sigma_S) = \lambda_1 2S^O + \lambda_2 (1S_a^H + 1S_b^H)$$

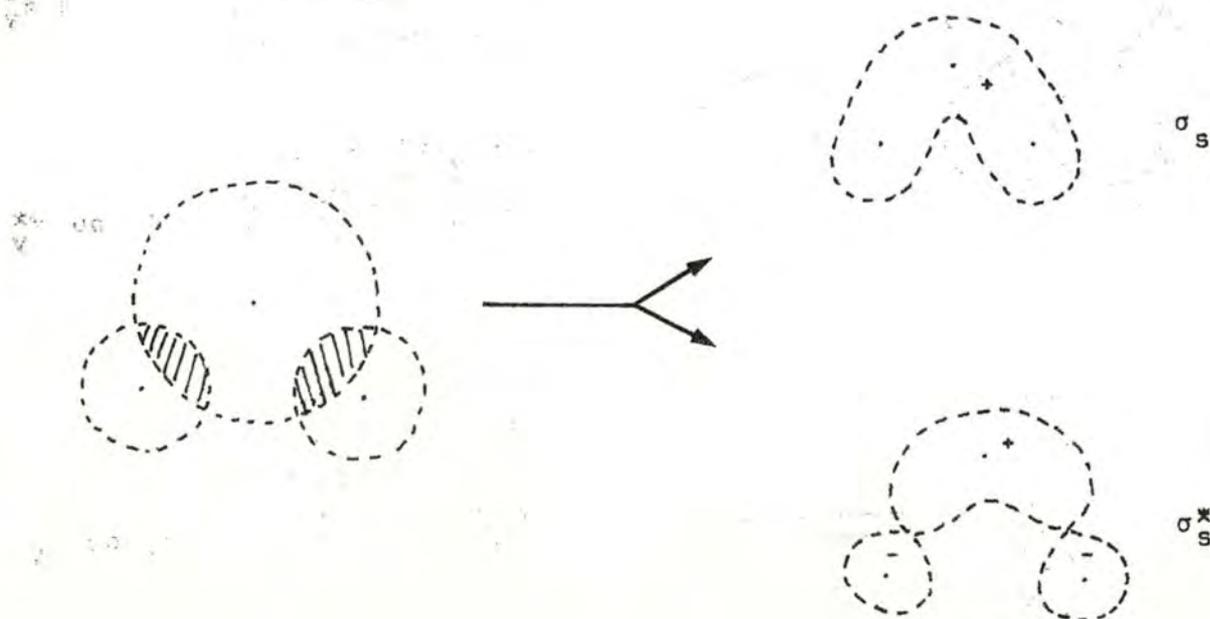
$$\phi(\sigma_S^*) = \lambda_1 2S^O - \lambda_2 (1S_a^H + 1S_b^H)$$

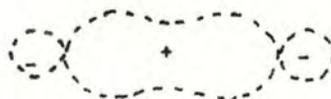
$$\phi(\sigma_Z) = \lambda_1 2p_Z^O + \lambda_2 (1S_a^H - 1S_b^H)$$

$$\phi(\sigma_Z^*) = \lambda_1 2p_Z^O - \lambda_2 (1S_a^H - 1S_b^H)$$

$$\phi(\sigma_X) = \lambda_1 2p_X^O + \lambda_2 (1S_a^H + 1S_b^H)$$

$$\phi(\sigma_X^*) = \lambda_1 2p_X^O - \lambda_2 (1S_a^H - 1S_b^H)$$





σ_s



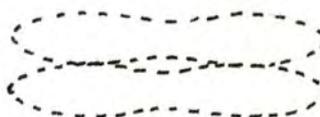
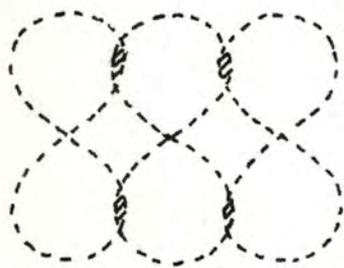
σ^*_s



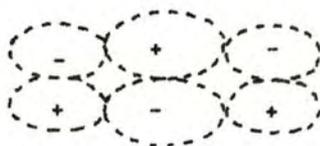
σ_z



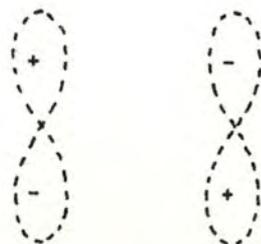
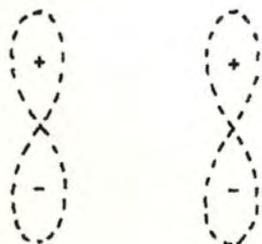
σ^*_z



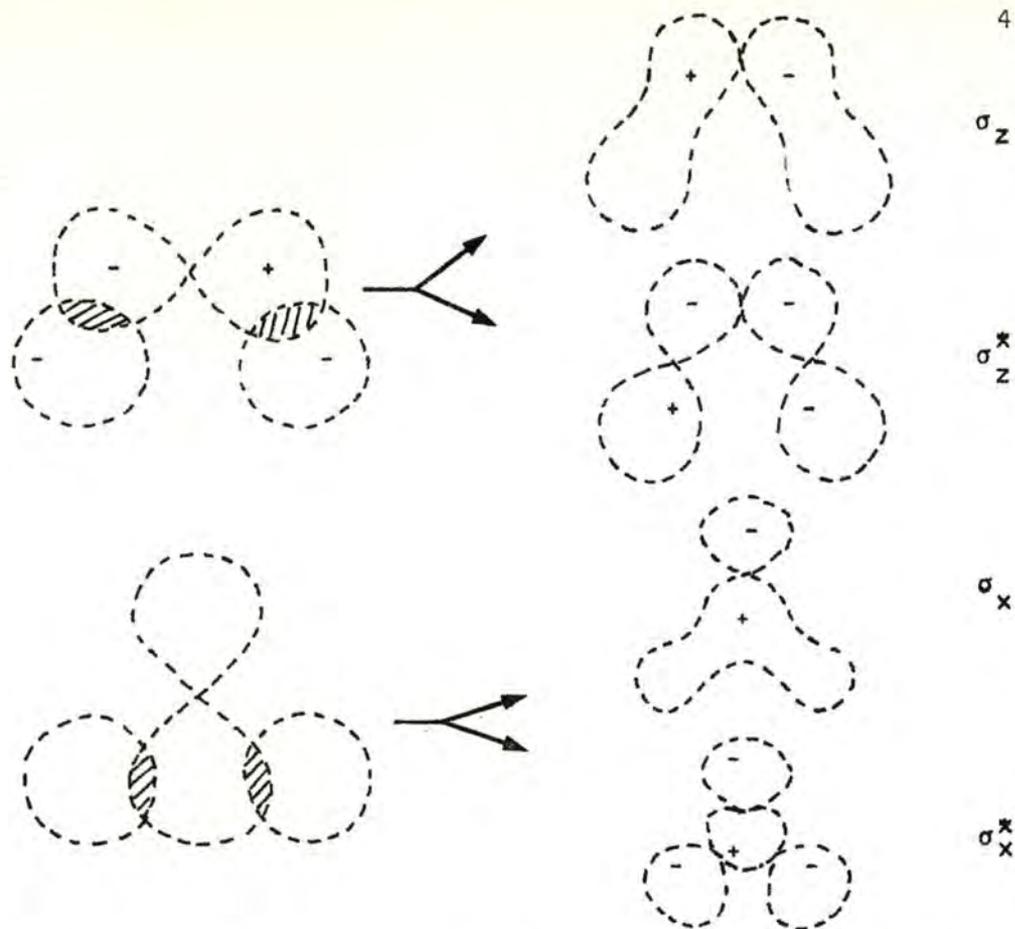
π_x^1 ou π_y^1



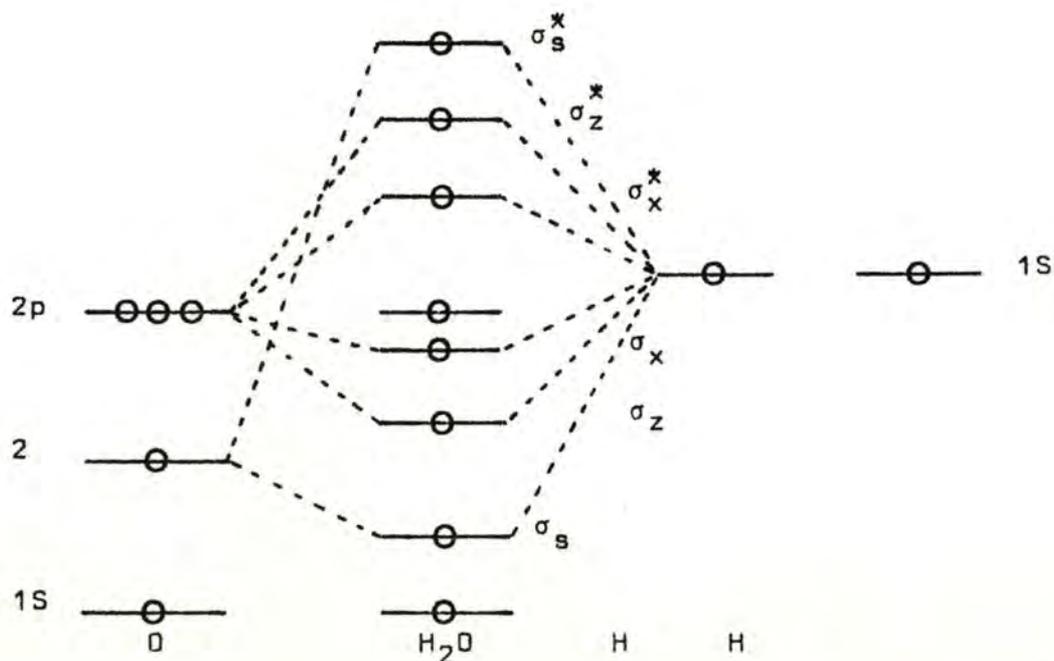
π^*_x ou π^*_y



π_x ou π_y



La molécule d'eau présente un moment dipolaire de 1.84 D. Ce moment est dû à la séparation des charges dans les liaisons O-H et aux doublets libres. Chaque liaison OH a un moment dipolaire résultant de la séparation $H^+ - O^-$. La molécule étant angulaire, ces moments de liaison s'additionnent pour donner un moment dipolaire résultant.



CHAPITRE III

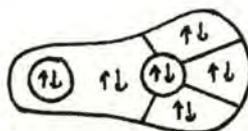
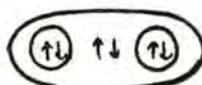
LA STRUCTURE DES MOLECULES ORGANIQUES.

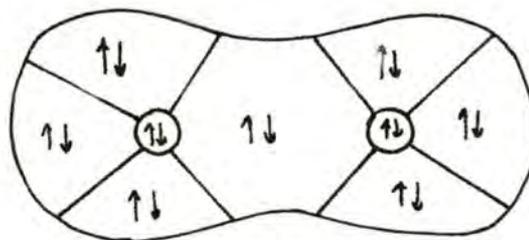
Dans ce chapitre, nous décrirons brièvement les procédés utilisés pour caractériser simplement la structure électronique des molécules organiques.

III. 1. La théorie des loges électroniques

En tenant compte des résultats acquis dans le chapitre précédent, on peut décrire la structure électronique des molécules en admettant que :

- 1° les liaisons chimiques résultent de la fusion des couches externes des atomes. Ces couches externes constituent alors une zone ou une *loge de liaison* où l'on rencontre le plus souvent une paire d'électrons appariés;
- 2° les couches internes ne sont pas perturbées par la formation des liaisons chimiques et constituent dans la molécule des *loges de coeur* à configuration de gaz rare. Dans les atomes de la seconde période, la loge de "coeur" contient les deux électrons de la couche K de l'atome;
- 3° autour des loges de coeur, on a au maximum, un nombre d'électrons correspondant à une couche complète (2,8,...). C'est-à-dire pour la seconde période, quatre paires d'électrons appariés.

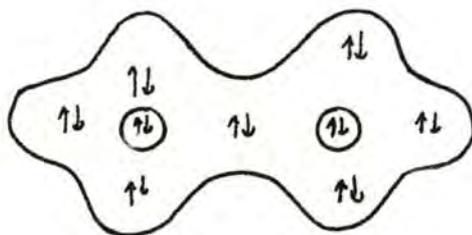




Le domaine situé entre deux coeurs est appelé "loge de liaison partagée". Certaines loges ne s'appuient que sur un coeur; on les appelle "loges non partagées"; elles correspondent à l'ancien concept de paires libres et renferment, en moyenne, deux électrons appariés.

Une molécule organique dans laquelle toutes les places disponibles pour les électrons sont effectivement occupées est *saturée*.

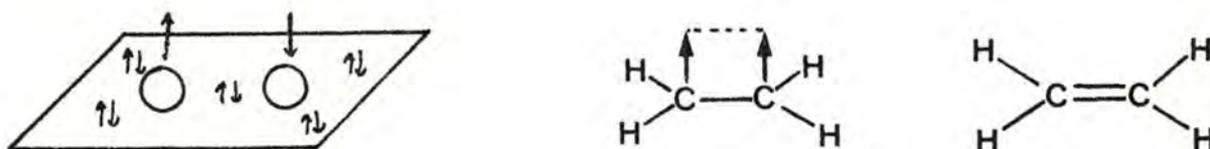
Ex. Ethane : 18 électrons.



2 loges K
 1 loge de liaison CC
 6 loges de liaison CH
 4 loges autour de chaque coeur.

Une molécule *insaturée* est une molécule où le nombre de places disponibles est supérieur au nombre total d'électrons. Ainsi, dans l'éthylène, on a 2 loges K, 1 loge de liaison C-C, 4 loges de liaison C-H. Il reste donc deux électrons à placer. Chaque coeur n'est entouré que de 3 loges, il reste donc des places disponibles. N'ayant pas de places bien définies, les deux électrons vont se situer de part et d'autre du plan moléculaire et constituer une *loge* π . Les loges de liaison localisées sont appelées *loges* σ . Les électrons π ressentent un poten-

tiel plus faible car l'influence des charges positives des coeurs est diminuée par l'effet d'écran des liaisons σ . Ils sont responsables de la liaison délocalisée s'étendant sur plusieurs coeurs.



Les électrons π ont une probabilité de présence nulle dans le plan moléculaire. Ils ne peuvent donc être décrits par des orbitales s ou p, symétriques vis-à-vis du plan moléculaire. Ils sont décrits par les orbitales 2p antisymétriques qui sont alors dénommées les orbitales atomiques π . La liaison π peut s'étendre sur deux coeurs, comme dans l'éthylène. Elle peut également être délocalisée sur plusieurs coeurs, comme dans le benzène ou dans le butadiène :



Le nombre d'électrons π d'une molécule conjuguée se calcule facilement par les règles suivantes :

- a) dans une molécule conjuguée, chaque porteur d'électrons π est entouré de 3 loges de liaison σ coplanaires partagées ou non partagées;
- b) toutes les loges de liaison renferment 2 électrons;

c) le nombre d'électrons π apportés par un atome (N_{π}) s'obtient à partir du nombre total d'électrons de la couche de valence de l'atome (N_V), du nombre de loges partagées (N_{σ}) et du nombre de loges non partagées (N_p) par la formule :

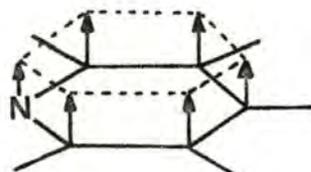
$$N_{\pi} = N_V - N_{\sigma} - 2N_p$$

Exemples : l'éthylène



$$N_{\pi}(\text{C}) = 4 - 3 = 1$$

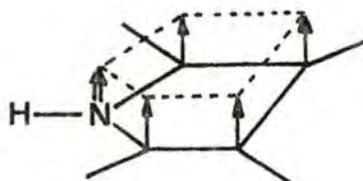
la pyridine



$$N_{\pi}(\text{N}) = 5 - 2 - 1 \times 2 = 1$$

$$N_{\pi}(\text{C}) = 4 - 3 = 1$$

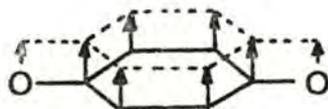
le pyrrole



$$N_{\pi}(\text{N}) = 5 - 3 = 2$$

$$N_{\pi}(\text{C}) = 4 - 3 = 1$$

la quinone

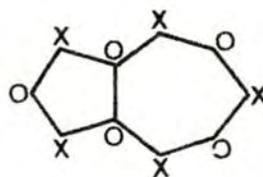
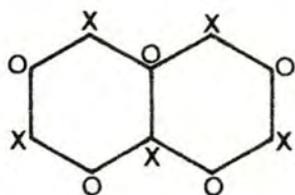


$$N_{\pi}(\text{O}) = 6 - 1 - 2 \times 2 = 1$$

$$N_{\pi}(\text{C}) = 4 - 3 = 1$$

Il est également utile de distinguer les systèmes alternants et non alternants parmi les composés cycliques conjugués. Sont alternants les cycles contenant un nombre pair d'

électrons. Sont non alternants ceux qui renferment un nombre impair d'électrons. Dans les systèmes non alternants, les interactions entre électrons de mêmes spins entraînent une polarisation permanente de la molécule qui possède ainsi un moment dipolaire non négligeable.



III. 2. La théorie des liaisons de valence.

La théorie des loges permet de préciser la répartition des électrons dans une molécule. Elle introduit la notion de places disponibles. La théorie des liaisons de valence décrit la structure des orbitales moléculaires sur la base d'orbitales atomiques hybridées pour introduire la géométrie moléculaire et les équivalences entre liaisons.

III. 2. α. L'hybridation des orbitales.

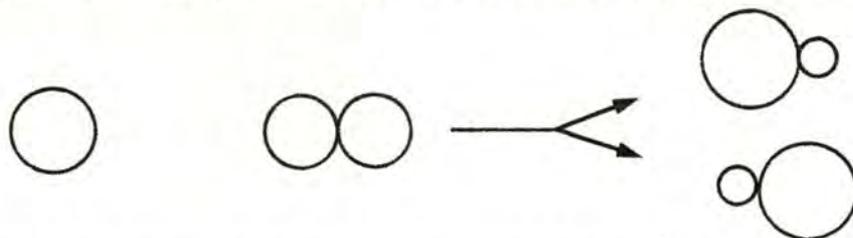
Dans le chapitre précédent, nous avons vu comment décrire la structure énergétique des orbitales moléculaires à partir de certaines combinaisons d'orbitales atomiques. Nous avons montré que les orbitales moléculaires obtenues n'étaient plus caractéristiques d'une liaison. Ainsi, dans BeH_2 , on ne trouve pas deux orbitales moléculaires d'énergie égale décrivant les deux paires électroniques des liaisons Be-H. La théorie des liaisons de valence évite cette difficulté en utilisant des orbitales hybrides pour décrire la structure électronique. Elle ne donne pas de renseignements énergétiques.

Ainsi, dans le cas de LiH ou de HF, les niveaux $1S$ de H, $2S$ de F et $2p_z$ de F conduisent à une orbitale moléculaire liante :

$$\phi(\sigma) = N(\lambda_1 1S_H + \lambda_2 2S_F + \lambda_3 2p_{z_F})$$

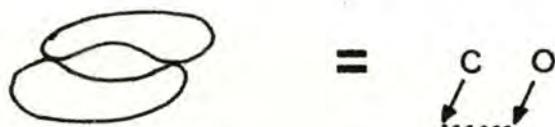
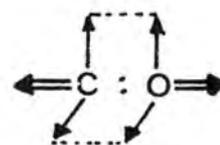
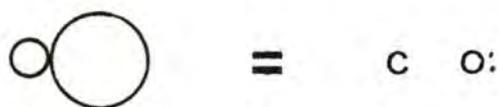
On peut, à ce moment, remplacer la combinaison $\lambda_2 2S_F + \lambda_3 2p_{z_F}$ par une orbitale de Fluor modifiée de façon à faire jouer aux orbitales $2S$ et $2p_z$ un rôle symétrique.

On dit que les orbitales atomiques S et p ont été *hybridées* pour donner deux orbitales atomiques *hybrides* équivalentes,

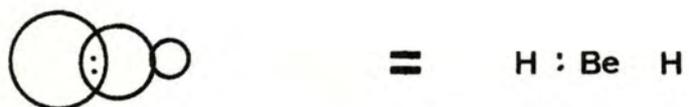
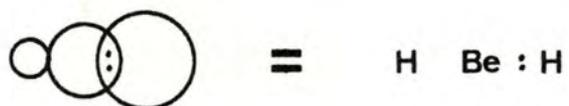


on parle dans ce cas d'une hybride sp^1 ou sp formée par combinaison d'une orbitale S et d'une orbitale p. On l'appelle encore *hybride digonale*.

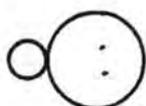
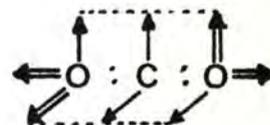
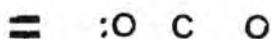
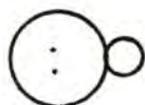
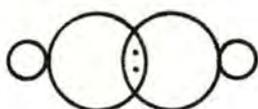
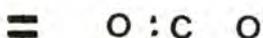
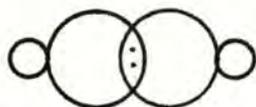
Dans le cas du CO, on a deux hybrides sp pour le carbone, et deux hybrides sp pour l'oxygène, décrivant les paires libres de la molécule et la liaison CO. Les orbitales $2p$ non hybridées (restant dans leur direction et forme originales) assurent les liaisons π et π .



Dans le Be H_2 , le recouvrement des deux hybrides sp avec les orbitales $1s$ des hydrogènes décrit deux liaisons Be-H équivalentes.



Dans le CO_2 , les hybrides sp décrivent soit des liaisons CO si elles se recouvrent mutuellement, soit des paires libres.



On peut définir des *hybrides trigonales* ou sp^2 formées par la combinaison d'une orbitale s et de *deux* orbitales p

$$h_1 = \lambda_1 2s + \lambda_2 2p_z + \lambda_3 2p_x$$

$$h_2 = \lambda'_1 2s + \lambda'_2 2p_z + \lambda'_3 2p_x$$

$$h_3 = \lambda''_1 2s + \lambda''_2 2p_z + \lambda''_3 2p_x$$

les coefficients $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3, \lambda'_1, \lambda'_2, \lambda'_3, \lambda''_1, \lambda''_2, \lambda''_3$ sont fixés par la directionnalité des hybrides. Si on veut 3 hybrides formant des angles de 120° entre elles, on aura :

$$h_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} 2p_z$$

$$h_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_y + \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z$$

$$h_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{2}} p_y + \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z$$

l'orbitale $2p_x$ n'est pas hybridée.

On peut, enfin, définir quatre *hybrides tétraogonales* ou sp^3 formées par la combinaison d'une orbitale s et de trois orbitales p.

$$h_1 = \lambda_1 2S + \lambda_2 2p_x + \lambda_3 2p_y + \lambda_4 2p_z$$

$$h_2 = \lambda_1' 2S + \lambda_2' 2p_x + \lambda_3' 2p_y + \lambda_4' 2p_z$$

$$h_3 = \lambda_1'' 2S + \lambda_2'' 2p_x + \lambda_3'' 2p_y + \lambda_4'' 2p_z$$

$$h_4 = \lambda_1 2S + \lambda_2 2p_x + \lambda_3 2p_y + \lambda_4 2p_z$$

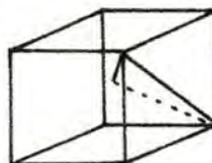
les coefficients λ sont fixés par la directionnalité demandée aux hybrides. Si on exige quatre hybrides équivalents, on obtient quatre fonctions dirigées suivant la diagonale d'un cube et formant un angle de $109^\circ 28'$ entre elles.

III. 2. B. Les hydrocarbures saturés.

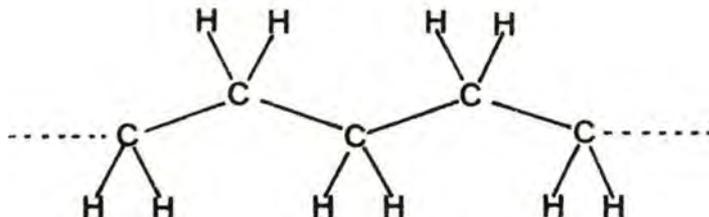
L'hybridation sp^3 présente son plus grand succès dans la description des liaisons -C-H du méthane. Les quatre orbitales sp^3 sont dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier et, par conséquence, remarquablement adaptées à la formation de quatre orbitales liantes localisées avec les quatre orbitales 1s des hydrogènes.

L'angle HCH dans le méthane est $109^\circ 28'$, valeur obtenue par un calcul simple de trigonométrie. On place la molécule dans un cube d'arête unité. Les longueurs des côtés définissent l'angle HCH et sont obtenues par le théorème de Pythagore.

$$\cos \frac{\theta}{2} = \frac{3}{3} \quad \theta = 109^{\circ} 28'$$



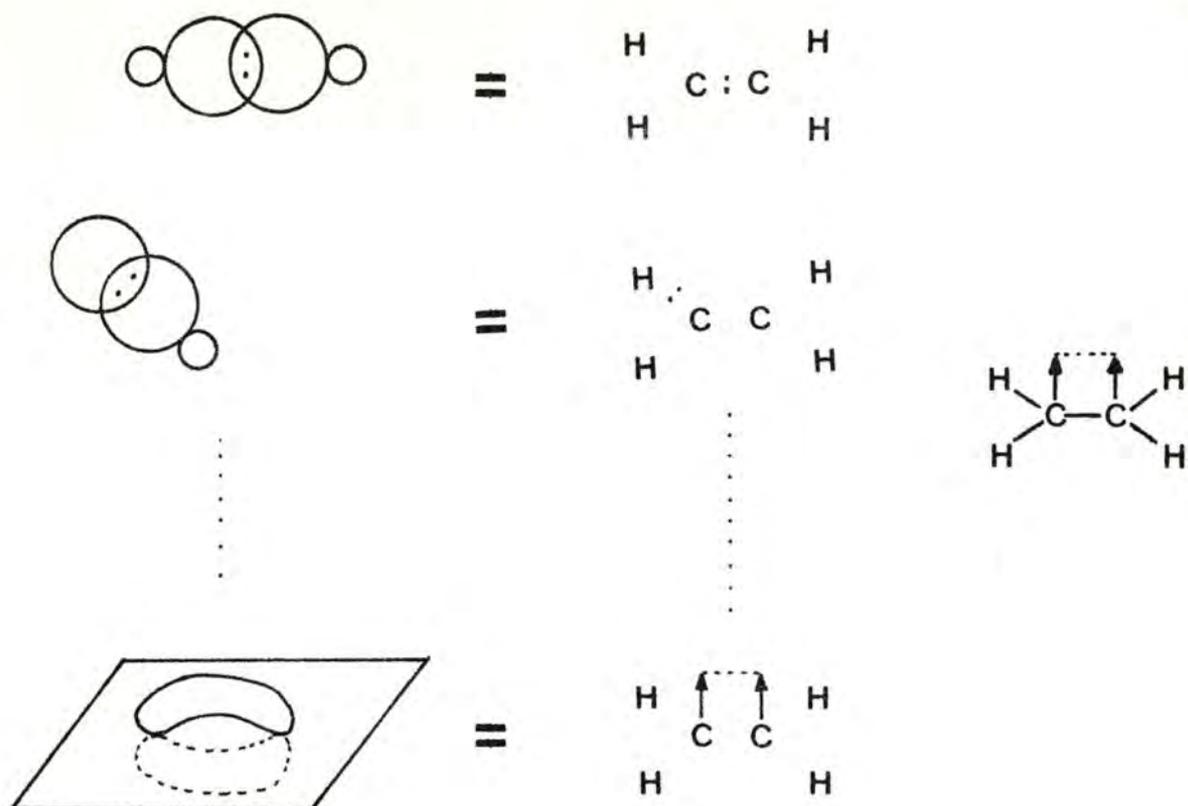
Les systèmes saturés présentent des structures de base tétraédriques équivalentes à celles du méthane. On remplace l'hydrogène ($H^+ + e^-$) par un radical méthyle de configuration tétraédrique. Le remplacement des hydrogènes conduit à la série des hydrocarbures dont chaque atome de carbone possède un système complet de liaisons σ . Le système de haut poids moléculaire est le polyéthylène.



III. 2. γ. Les hydrocarbures insaturés

La théorie des loges montre que les électrons d'une molécule insaturée se répartissent en électrons internes (loges de coeur) non perturbées par la liaison chimique, en électrons de liaisons σ (loges partagées et non partagées) et en électrons π .

La molécule d'éthylène est plane. Les liaisons σ sont assurées par les hybrides sp^2 et les orbitales $1S$ des hydrogènes :



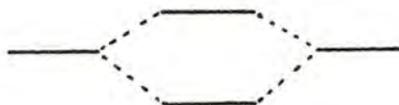
La juxtaposition d'une liaison σ et d'une liaison π constitue la *liaison double*.

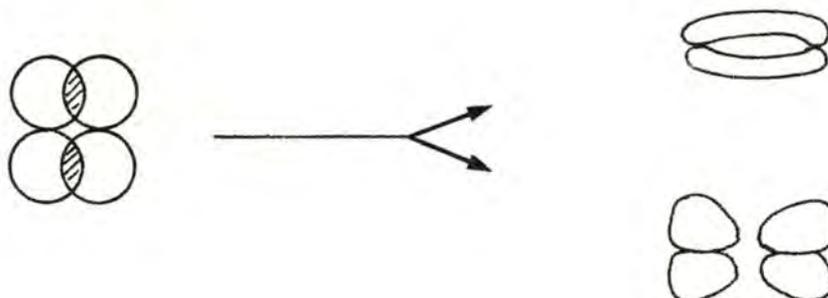


Les niveaux des orbitales moléculaires π de l'éthylène peuvent être obtenues de façon analogue à ceux de la molécule d'hydrogène, les orbitales 1S de la molécule d'hydrogène étant remplacées par les orbitales $2p_z$ du carbone dans l'éthylène

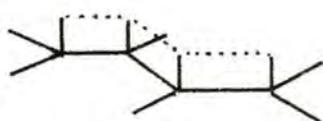
$$\epsilon(\pi) = \frac{h\alpha + h\beta}{1 + S} = \alpha + \beta$$

$$\epsilon(\pi^*) = \frac{h\alpha - h\beta}{1 - S} = \alpha - \beta$$

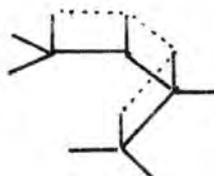




Si on substitue à un hydrogène un groupement vinyle ($-\text{CH} = \text{CH}_2$), une liaison σ va s'établir. La rotation n'est cependant pas libre. En effet, les électrons π vont s'associer et la molécule sera plane. Les quatre électrons provenant de ces orbitales se placent par paires sur deux fonctions moléculaires de classe π construites sur les quatre orbitales atomiques originales. Ils forment un nuage continu s'étendant sur les quatre atomes de carbone. Au lieu de rester localisés sur les doubles liaisons, les électrons se répandent sur toute la molécule. On dit qu'il y a conjugaison des doubles liaisons.



trans-butadiène

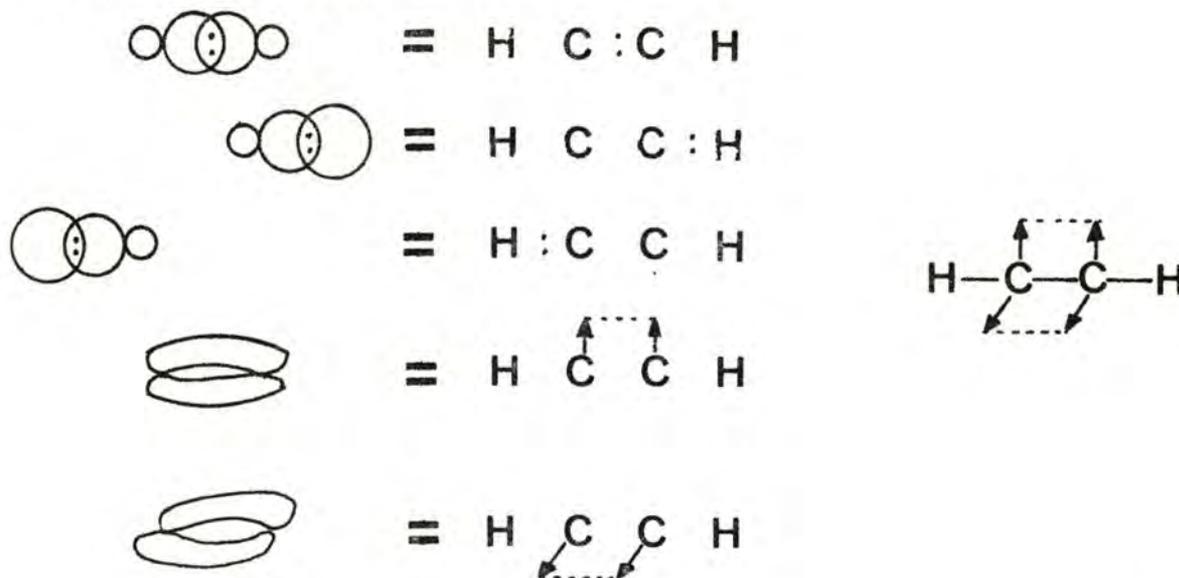


cis-butadiène

Le fait que le nuage π soit répandu sur toute la chaîne carbonée montre l'insuffisance du schéma classique qui considère la molécule comme une juxtaposition de liaisons simples et doubles.

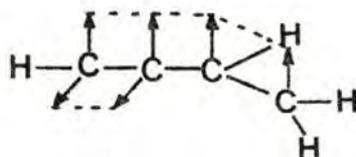


L'acétylène est une molécule linéaire. La liaison C-C et les deux liaisons CH, sont obtenues par recouvrement des orbitales hybrides sp et des orbitales 1S_H laissant deux orbitales 2p non hybridées (π et $\bar{\pi}$) sur chaque atome de carbone, on a donc la situation :

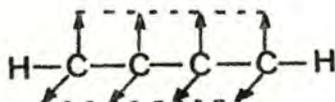


La présence d'une liaison σ et de deux liaisons doubles constitue la *liaison triple*.

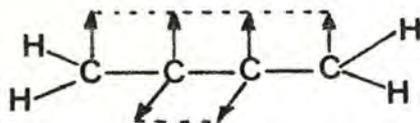
Un hydrogène peut être substitué par une vinyne. Un des systèmes π de la triple liaison va se conjuguer avec la double liaison vinylique. La molécule est donc plane; c'est le cas du vinylacétylène.



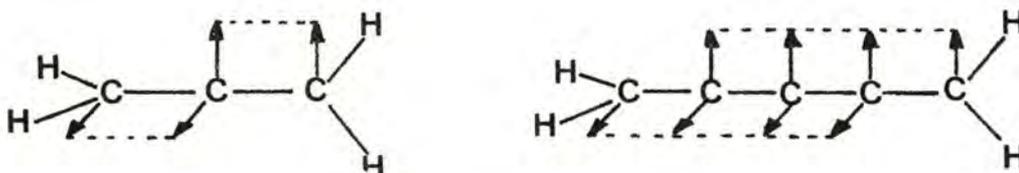
Dans le diacétylène, deux liaisons triples se conjuguent entre elles :



Dans les cumulènes ($\text{HC} = \text{C}_n = \text{CH}$), les atomes terminaux sont hybridés en sp^2 et les autres en sp . Pour un nombre pair d'atomes de carbone, nous avons une molécule plane et deux systèmes π de nombre d'électrons différents.



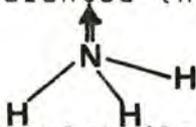
Si le nombre des atomes de carbone est impair, les deux groupes méthylènes terminaux se placent dans deux plans perpendiculaires et les systèmes π contiennent le même nombre d'électrons π .



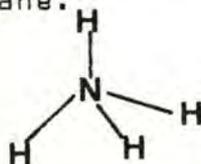
III. 2. δ . Les dérivés azotés

1. Azote sp^3

L'ammoniac NH_3 possède trois liaisons équivalentes et un doublet. L'atome d'azote est hybridé en sp^3 , trois des quatre hybridés étant équivalents (hybridation sp^3 dissymétrique)



La présence du doublet électronique sur l'atome d'azote explique les propriétés basiques de l'ammoniac. Un proton peut se fixer sur le doublet dont les deux électrons sont utilisés pour former la liaison N-H. Nous avons alors quatre liaisons équivalentes. L'azote est hybridé en sp^3 symétrique, comme le carbone dans le méthane.

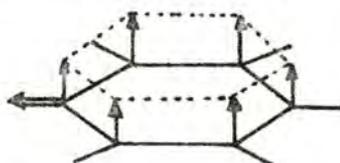


2. Azote sp^2

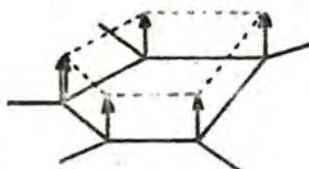
Dans un azote hybridé en sp^2 , le doublet électronique peut occuper soit une des trois orbitales hybridées, soit l'orbitale $2p_\pi$ non hybridée :



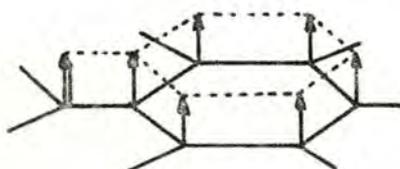
La pyridine comporte un système π analogue à celui du benzène et un doublet libre sur l'azote, responsable des propriétés basiques de la pyridine :



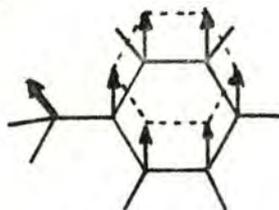
Dans le pyrrole, l'orbitale $2p_\pi$ non hybridée apporte deux électrons π qui se conjuguent aux quatre électrons π dus aux atomes de carbone. Le doublet engagé dans le système π perd son indépendance; le pyrrole n'est pas basique.



Dans l'aniline, on peut considérer que le doublet occupe une orbitale non hybridée. La conjugaison avec les électrons π entraînerait la planéité de la molécule qui ne serait pas basique.

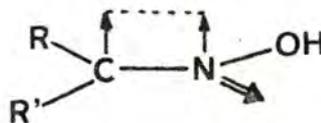
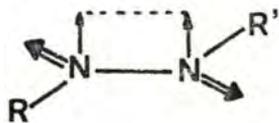


On peut également considérer un azote sp^3 . La molécule serait basique et non plane :



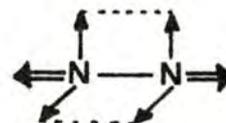
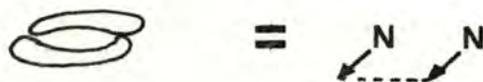
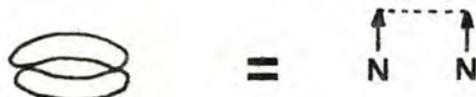
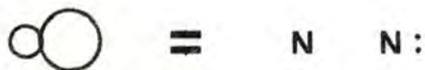
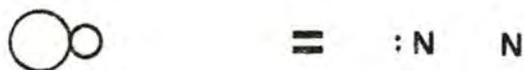
La réalité est intermédiaire entre ces deux situations, montrant l'arbitraire du concept d'hybridation; la molécule d'aniline n'est pas plane. Elle présente des propriétés basiques plus fortes que le pyrrole mais plus faibles que les amines saturées.

Les composés diazoïques et les oximes ont une structure analogue à celle de l'éthylène :

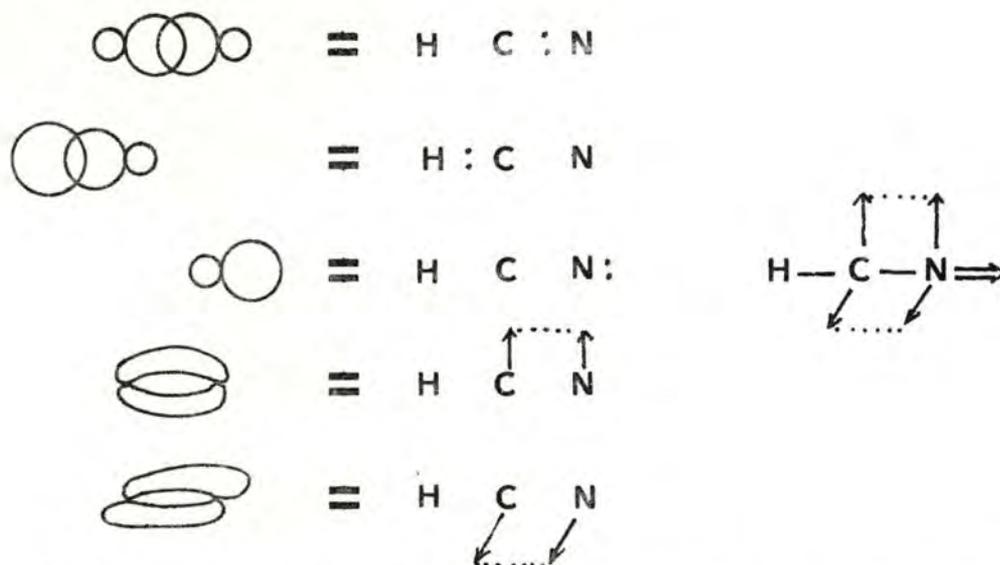


3. Azote sp

Nous avons déjà envisagé le cas de l'azote moléculaire :



Dans l'acide cyanhydrique et les nitriles, l'azote et le carbone sont hybridés en sp .



Dans l'acide azoïque N_3H et dans les azides, deux azotes sont de type sp et un de type sp^2 .

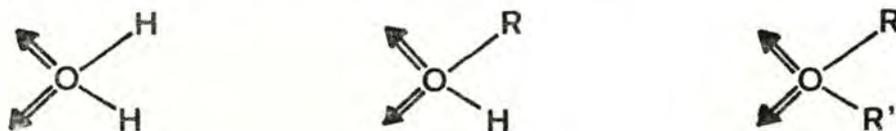


$$R_{N_1N_2} = 1.25 \text{ \AA}$$

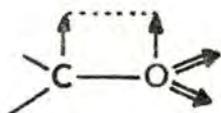
$$R_{N_2N_3} = 1.14 \text{ \AA}$$

III. 2. ϵ . Dérivés oxygénés

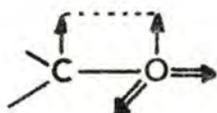
Dans l'eau, les alcools et les éthers saturés, l'oxygène peut être considéré comme hybridé en sp^3 .



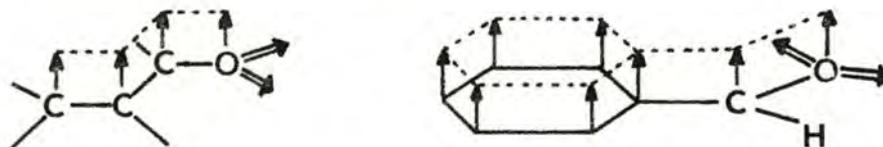
Dans le formaldéhyde et les molécules contenant un groupe carbonyle, les atomes de carbone et d'oxygène sont hybridés en sp^2



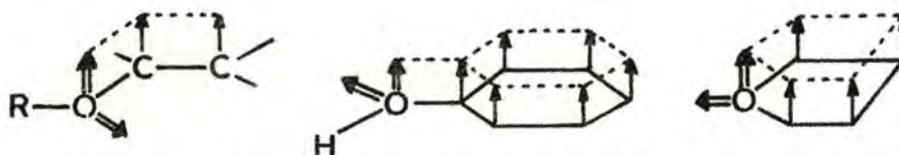
On admet parfois une hybridation sp pour l'oxygène



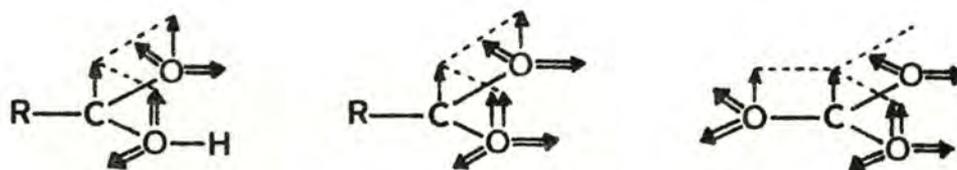
Le groupe carbonyle peut se conjuguer avec un système insaturé comme dans l'acroléine ou le benzaldéhyde :



La conjugaison peut également se faire par l'intermédiaire d'un doublet électronique comme dans un éther vinylique le phénol ou le furanne :



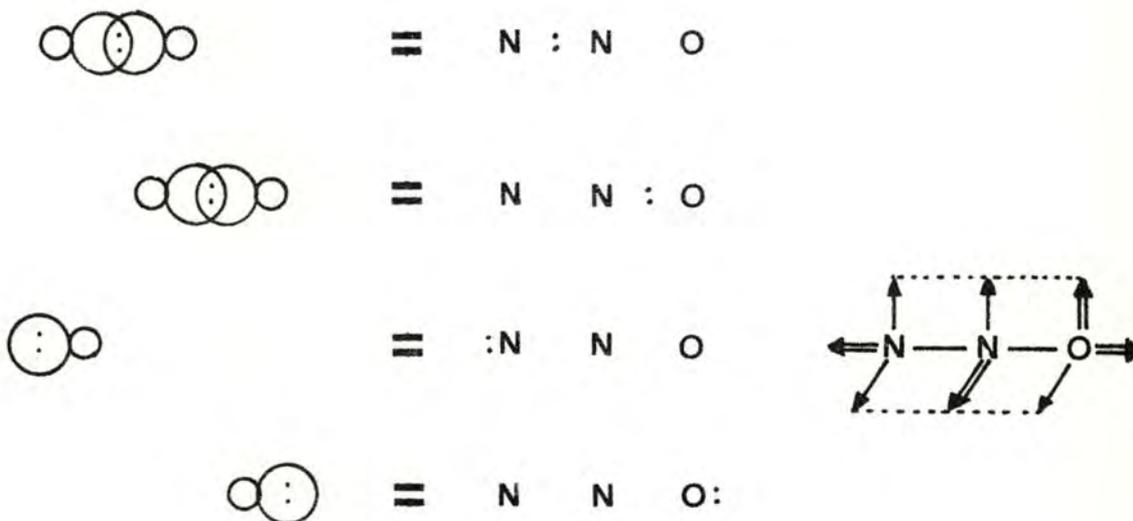
Dans les acides carboxyliques, les ions qui en dérivent et l'ion carbonate, les atomes d'oxygène et de carbone sont hybridés en sp^2 .



Nous avons déjà décrit la structure du CO et du CO₂ :



Dans la molécule de protoxyde d'azote N₂O, les 3 atomes sont hybridés en sp

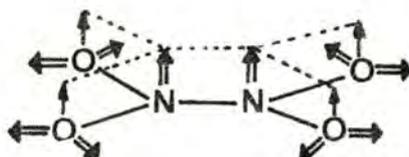


Orbitales π

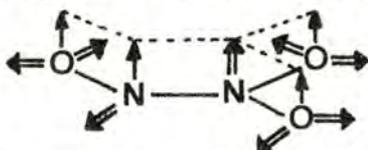
Dans NO₂, on a deux possibilités :



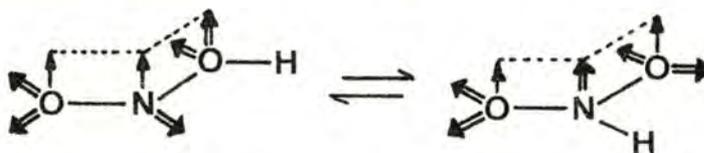
Dans les deux cas, on a un électron non apparié et la molécule est paramagnétique; deux molécules peuvent se dimériser pour former N_2O_4 :



Dans l'anhydride N_2O_3 , il reste un doublet électronique sur l'azote; le nuage π comprend six électrons :



L'acide nitreux existe sous deux formes tautomères :



L'acide nitrique a une structure analogue à celle des dérivés nitrés



Dans l'ion électrophile NO_2^+ , les atomes sont hybridés en sp , de même que dans les dérivés nitrosés



III. 3. La méthode de Hückel et ses applications.

III. 3. α. L'approximation π .

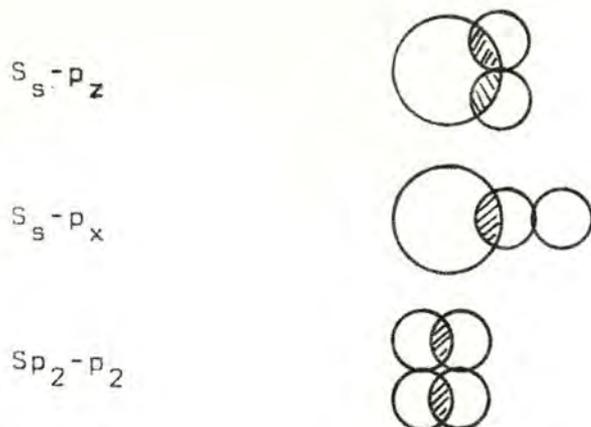
Dans le chapitre précédent, nous avons montré que les électrons π connaissent un potentiel moléculaire faible. Ils sont donc les électrons les moins liés et les plus délocalisés. Ceci revient à admettre que dans la plupart des problèmes physico-chimiques où les énergies mises en jeu ne sont pas très élevées, seuls les électrons π sont intéressés.

Ce raisonnement intuitif est à la base de l'approximation π . Elle consiste à n'étudier, dans une molécule conjuguée, que le système des électrons π . La méthode de Hückel permet d'obtenir des résultats quantitatifs.

III. 3. β. Le butadiène et les approximations de Hückel.

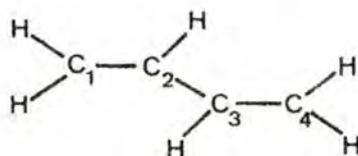
La molécule de butadiène est plane; chaque atome de carbone est lié à deux atomes d'hydrogène et à un autre atome de carbone. La structure électronique peut être obtenue en combinant linéairement (approximation LCAO) les orbitales atomiques s , $2p_x$, $2p_y$ du carbone et $1s$ de l'hydrogène, symétriques vis-à-vis du plan moléculaire et les orbitales $2p_z$ antisymétriques.

Il apparaît, pour des raisons de symétrie, que les orbitales s , p_x et p_y ne se recouvrent qu'entre elles et ont un recouvrement nul avec une orbitale p_z . En d'autres termes, elles n'interagissent pas entre elles et nous avons des orbitales moléculaires σ composées linéairement des seules orbitales atomiques s , p_x , p_y et les orbitales moléculaires π composées des orbitales atomiques π .



L'approximation π permet de n'étudier que le mouvement des électrons π dans le champ des atomes d'hydrogène et des "coeurs" de carbone (électrons des ondes K et électrons des liaisons σ).

Dans le cas du butadiène, on a quatre "coeurs" de carbone. Les orbitales moléculaires π sont des combinaisons linéaires de quatre orbitales atomiques $2p_z$ centrées sur les atomes de carbone.



$$\pi_i = C_{i1}X_1 + C_{i2}X_2 + C_{i3}X_3 + C_{i4}X_4 = \sum_{p=1}^4 C_{ip} X_p$$

En multipliant l'équation monoélectronique alternativement par X_1, X_2, X_3 et X_4 et en intégrant sur tout l'espace, on obtient en posant $\int \psi_p \psi_q = \delta_{pq}$:

$$C_{i1}(h_{11} - \epsilon) + C_{i2}h_{12} + C_{i3}h_{13} + C_{i4}h_{14} = 0 \text{ ou } \sum_{p=1}^4 C_{ip}(h_{1p} - \epsilon\delta_{1p}) = 0$$

$$C_{i1} h_{21} + C_{i2} (h_{22} - \epsilon) + C_{i3} h_{23} + C_{i4} h_{24} = 0 \text{ ou } \sum_{p=1}^4 C_{ip} (h_{2p} - \epsilon \delta_{2p}) = 0$$

$$C_{i1} h_{31} + C_{i2} h_{32} + C_{i3} (h_{33} - \epsilon) + C_{i4} h_{34} = 0 \text{ ou } \sum_{p=1}^4 C_{ip} (h_{3p} - \epsilon \delta_{3p}) = 0$$

$$C_{i1} h_{41} + C_{i2} h_{42} + C_{i3} h_{43} + C_{i4} (h_{44} - \epsilon) = 0 \text{ ou } \sum_{p=1}^4 C_{ip} (h_{4p} - \epsilon \delta_{4p}) = 0$$

$$\text{ou } \sum_p C_{ip} (h_{qp} - \epsilon \delta_{qp}) = 0$$

$$1 \leq q \leq 4$$

$$1 \leq p \leq 4$$

Les intégrales $h_{pq} = \int X_p h X_q d\tau$ sont les éléments de matrice de l'opérateur monoélectronique h dans la base des orbitales atomiques $\{X_p\}$ elles dépendent de la forme du potentiel. Cependant, la structure de la molécule permet de suggérer des valeurs plausibles sans devoir définir précisément le potentiel ou la base des orbitales atomiques.

Une intégrale telle que $h_{11} = \int X_1 h X_1 d\tau$ a les dimensions d'une énergie. C'est l'énergie d'un électron décrit par l'orbitale atomique $2p_z$ et soumis au potentiel moléculaire. Dans l'atome de carbone isolé, c'est l'énergie de l'orbitale $2p$.

La fonction $2p_z$ décroissant exponentiellement n'a de valeur importante qu'au voisinage de l'atome sur lequel elle

est centrée et est pratiquement égale quel que soit l'entourage considéré. Dans le cas de systèmes conjugués, on admet que les éléments h_{pp} sont égaux à une constante α dont la valeur numérique n'est pas précisée.

Les intégrales $h_{pq} = \int X_p h X_q d\tau$ peuvent être considérées

comme égales à une somme de contributions. L'orbitale X_p ne présente de valeur importante qu'au voisinage de p ; de même, X_q au voisinage de q . Ils ne présentent simultanément une valeur importante que dans la région entre les deux coeurs p et q . Le potentiel étant très semblable entre deux coeurs chimiquement liés, on admet $h_{pq} = \beta$. h_{pq} est égal à zéro si les atomes ne sont pas liés, on obtient dans ces conditions le système d'équations :

$$C_1(\alpha - \epsilon) + C_2 \beta = 0$$

$$C_1 \beta + C_2(\alpha - \epsilon) + C_3 \beta = 0$$

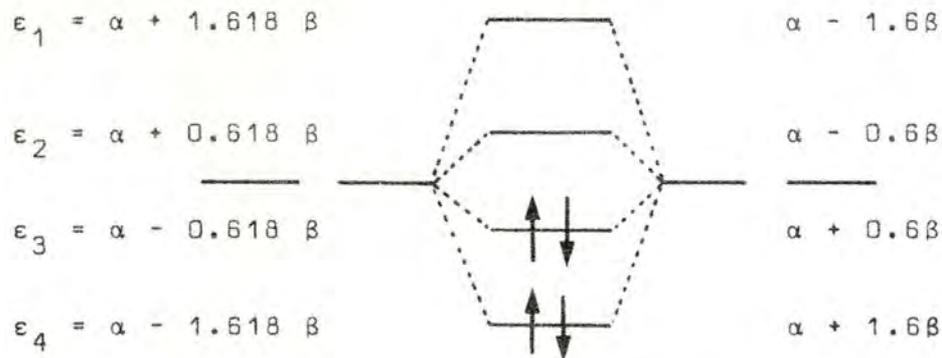
$$C_2 \beta + C_3(\alpha - \epsilon) + C_4 \beta = 0$$

$$C_3 \beta + C_4 \beta = 0$$

qui n'est compatible que si

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta & 0 & 0 \\ \beta & \alpha - \epsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \alpha - \epsilon & \beta \\ 0 & 0 & \beta & \alpha - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

Ce qui fournit les énergies des quatre orbitales moléculaires π :



tenant compte de la condition de normalisation

$$\int \pi_i^2 d\tau = 1 = c_{i1}^2 + c_{i2}^2 + c_{i3}^2 + c_{i4}^2 = \sum_p c_{ip}^2$$

On obtient la forme des quatre orbitales moléculaires π :

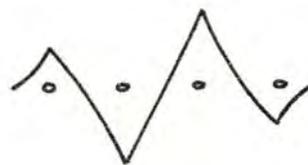
$$\pi_1 = 0.37 X_1 + 0.60 X_2 + 0.60 X_3 + 0.37 X_4$$

$$\pi_2 = 0.60 X_1 + 0.37 X_2 - 0.37 X_3 - 0.60 X_4$$

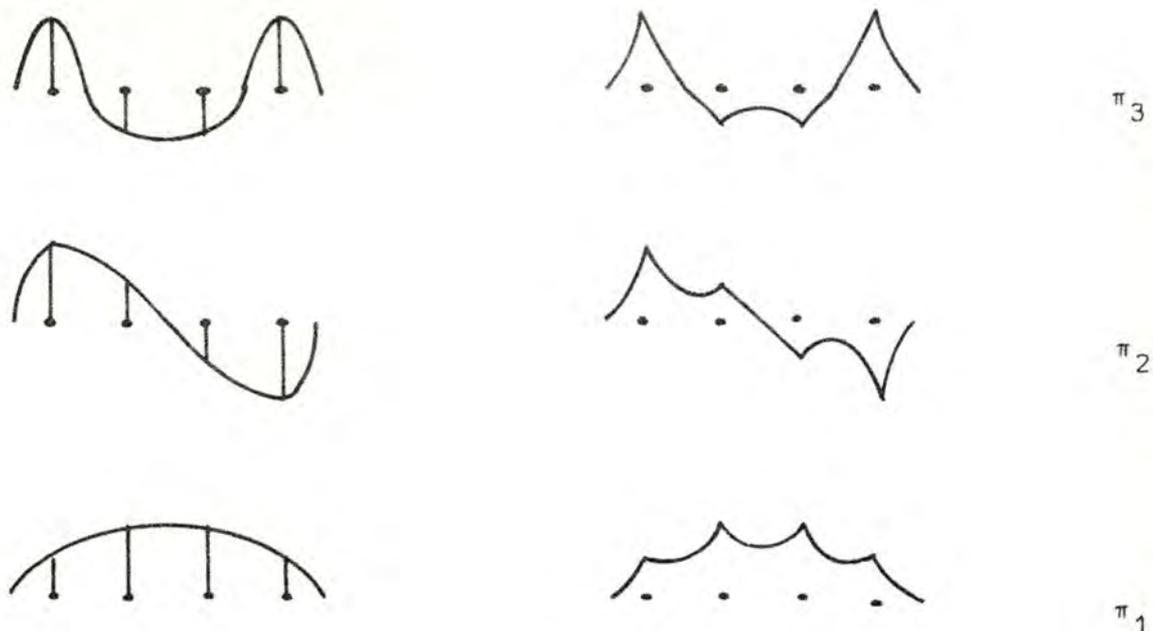
$$\pi_3 = 0.60 X_1 - 0.37 X_2 - 0.37 X_3 + 0.60 X_4$$

$$\pi_4 = 0.37 X_1 - 0.60 X_2 + 0.60 X_3 - 0.37 X_4$$

que l'on représente parfois :



π_4

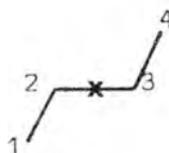


III. 3. Y. Utilisation de la symétrie pour simplifier la résolution des déterminants de Hückel

Certaines molécules possèdent des éléments de symétrie qui permettent de réduire l'ordre des déterminants par l'utilisation d'orbitales de symétrie. En effet, si une molécule possède un élément de symétrie, il faut que la densité électronique en deux points reliés par l'opération de symétrie soit égale.

$$|\pi_i(1)|^2 = |\pi_i(4)|^2$$

$$|\pi_i(2)|^2 = |\pi_i(3)|^2$$



On en tire directement les relations :

$$\pi_i (1) = \pm \pi_i (4)$$

$$\pi_i (2) = \pm \pi_i (3)$$

comme $\pi_i (\pi) = C_{i1} X_1 (\pi) + C_{i2} X_2 (\pi) + C_{i3} X_3 (\pi) + C_{i4} X_4 (\pi)$

et que $X_1 (1) = X_4 (4)$

$$X_2 (2) = X_3 (3)$$

on en tire $C_{i1} = \pm C_{i4}$

$$C_{i2} = \pm C_{i3}$$

Ce résultat est absolument général et permet de tirer d'utiles renseignements.

- 1° Les orbitales atomiques ($2p_{z1}, 2p_{z2}, 2p_{z3}, 2p_{z4}$) peuvent être remplacées par des orbitales de symétrie possédant un comportement caractéristique vis-à-vis des éléments de symétrie.

$$\left. \begin{aligned} \phi_1^S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 + X_4) \\ \phi_2^S &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_2 + X_3) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{symétrie vis-à-vis} \\ \\ \text{de } M \end{array}$$

$$\left. \begin{aligned} \phi_1^A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 - X_4) \\ \phi_2^A &= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_2 - X_3) \end{aligned} \right\} \begin{array}{l} \text{antisymétrie vis-à-vis} \\ \\ \text{de } M \end{array}$$

2° Les orbitales de symétrie qui présentent un comportement caractéristiques vis-à-vis d'un élément de symétrie *ne* se combinent *qu'*avec les orbitales de symétrie qui présentent le même comportement.

$$\int \phi_1^S h \phi_1^S d\tau = \int \phi_1^A h \phi_1^A d\tau = \alpha$$

$$\int \phi_1^S h \phi_2^S d\tau = \int \phi_1^A h \phi_2^A d\tau = \beta$$

$$\int \phi_2^S h \phi_2^S d\tau = \alpha + \beta$$

$$\int \phi_2^A h \phi_2^A d\tau = \alpha - \beta$$

$$\int \phi_1^S h \phi_1^A d\tau = \int \phi_1^S h \phi_2^A d\tau = \int \phi_2^S h \phi_1^A d\tau = \int \phi_2^S h \phi_2^A d\tau = 0$$

3° Les orbitales moléculaires s'obtiennent en combinant les orbitales de même symétrie et peuvent donc être caractérisés par un comportement spécifique vis-à-vis des éléments de symétrie.

$$\pi_i^S = C_{i1}^S \phi_1^S + C_{i2}^S \phi_2^S + 0 \phi_1^A + 0 \phi_2^A$$

$$\pi_i^A = 0 \phi_1^S + 0 \phi_2^S + C_{i1}^A \phi_1^A + C_{i2}^A \phi_2^A$$

Le problème se traite comme précédemment mais en utilisant au lieu des orbitales atomiques ($2p_{z1}, 2p_{z2}, 2p_{z3}, 2p_{z4}$) les orbitales de symétrie ($\phi_1^S, \phi_2^S, \phi_1^A, \phi_2^A$). Les orbitales de symétrie dif-

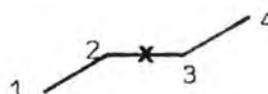
férentes ne se combinant pas, on factorise le déterminant en sous-déterminants de symétrie définie.

$$= \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \epsilon \end{vmatrix} \times \begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

partie symé-
trique vis-à-
vis de M

partie antisymé-
trique vis-à-
vis de M

Exemples : le butadiène



1. Orbitales symétriques

$$\phi_1^S = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_1 + X_4)$$

$$\phi_2^S = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_2 + X_3)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha + \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_1^S = \alpha + 1.618 \beta$$

$$\begin{aligned} \pi_1^S &= 0.52 \phi_1^S + 0.85 \phi_2^S \\ &= 0.37 X_1 + 0.60 X_2 + 0.60 X_3 + 0.37 X_4 \end{aligned}$$

$$\epsilon_2^S = \alpha + 0.618 \beta$$

$$\begin{aligned} \pi_2^S &= 0.85 \phi_1^S - 0.52 \phi_2^S \\ &= 0.60 X_1 - 0.37 X_2 - 0.37 X_3 + 0.60 X_4 \end{aligned}$$

2. Orbitales antisymétriques $\phi_1^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_1 - X_4)$

$$\phi_2^A = \frac{1}{\sqrt{2}}(X_2 - X_3)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \beta \\ \beta & \alpha - \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_1^A = \alpha + 0.618 \beta$$

$$\pi_1^A = 0.85 \phi_1^A + 0.52 \phi_2^A$$

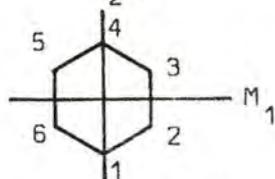
$$= 0.60 X_1 + 0.37 X_2 - 0.37 X_3 - 0.60 X_4$$

$$\epsilon_2^A = \alpha - 1.618 \beta$$

$$\pi_2^A = 0.52 \phi_1^A - 0.85 \phi_2^A$$

$$= 0.37 X_1 - 0.60 X_2 + 0.60 X_3 - 0.37 X_4$$

le_benzène



1. Orbitales symétriques vis-à-vis de M_1 et M_2

$$\phi_1^{SS} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 + X_4)$$

$$\phi_2^{SS} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_2 + X_3 + X_5 + X_6)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \sqrt{2}\beta \\ 2\beta & \alpha - \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_1^{SS} = \alpha + 2\beta$$

$$\pi_1^{SS} = \frac{1}{\sqrt{3}} \phi_1^{SS} + \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{3}} \phi_2^{SS}$$

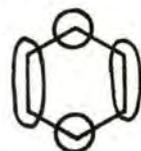
$$= \frac{1}{\sqrt{6}} (X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6)$$



$$\epsilon_2^{SS} = \alpha - \beta$$

$$\pi_2^{SS} = \phi_1^{SS} - \phi_2^{SS}$$

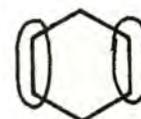
$$= \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 + X_4) - \frac{1}{2} (X_2 + X_3 + X_5 + X_6)$$



2. Orbitale symétrique vis-à-vis de M_1 et antisymétrique vis-à-vis de M_2

$$\epsilon^{SA} = \alpha + \beta$$

$$\pi^{SA} = \phi^{SA} = \frac{1}{2} (X_2 + X_3 - X_5 - X_6)$$



3. Orbitales symétriques vis-à-vis de M_2 et antisymétrique vis-à-vis de M_1

$$\phi_1^{AS} = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 - X_4)$$

$$\phi_2^{AS} = \frac{1}{2} (X_2 - X_3 - X_5 + X_6)$$

$$\begin{vmatrix} \alpha - \epsilon & \sqrt{2\beta} \\ 2\beta & \alpha - \beta - \epsilon \end{vmatrix} = 0$$

$$\epsilon_1^{AS} = \alpha + \beta$$

$$\pi_1^{AS} = \frac{\sqrt{2}}{\sqrt{\beta}} (\phi_1^{AS} + \phi_2^{AS})$$

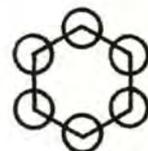
$$= \frac{1}{2\sqrt{\beta}} (2X_1 + X_2 - X_3 - 2X_4 - X_5 + X_6)$$



$$\epsilon_2^{AS} = \alpha - 2\beta$$

$$\pi_2^{AS} = \frac{1}{\sqrt{\beta}} \phi_1^{AS} - \frac{2}{3} \phi_2^{AS}$$

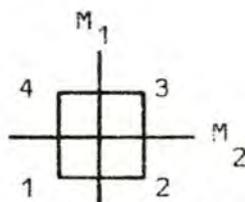
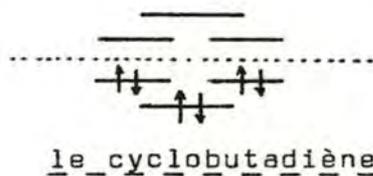
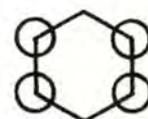
$$= \frac{1}{\sqrt{\beta}} (X_1 - X_2 + X_3 - X_4 + X_5 - X_6)$$



4. Orbitales antisymétriques vis-à-vis de M_1 et de M_2

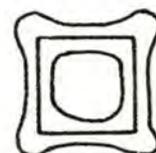
$$\epsilon^{AA} = \alpha - \beta$$

$$\pi^{AA} = \phi^{AA} = \frac{1}{2} (X_2 - X_3 + X_5 - X_6)$$



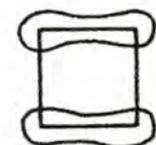
$$S_{M1} S_{M2} \pi^{SS} = \frac{1}{2} (X_1 + X_2 + X_3 + X_4)$$

$$\epsilon^{SS} = \alpha + 2\beta$$

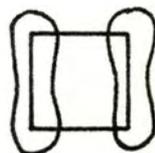


$$S_{M1} S_{M2} \pi^{SA} = \frac{1}{2} (X_1 + X_2 - X_3 - X_4)$$

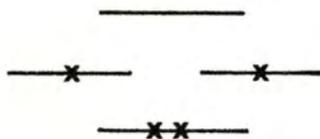
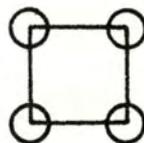
$$\epsilon^{SA} = \alpha$$



$$A_{M1} A_{M2} \pi^{AS} = \frac{1}{2}(X_1 - X_2 - X_3 + X_4) \quad \epsilon^{AS} = \alpha$$



$$A_{M1} A_{M2} \pi^{AA} = \frac{1}{2}(X_1 - X_2 + X_3 - X_4) \quad \epsilon^{AA} = \alpha - 2\beta$$



CHAPITRE IV

LES PROPRIETES ELECTRONIQUES DES SYSTEMES ORGANIQUES.

Dans le chapitre précédent, nous avons montré que, dans l'approximation des Orbitales Moléculaires, les résultats obtenus étaient

- les énergies de niveaux monoélectroniques (orbitales)
- les coefficients des orbitales atomiques dans le développement des orbitales moléculaires (coefficients LCAO)

les énergies de niveaux monoélectroniques permettent d'interpréter les grandeurs énergétiques

- énergies totales, chaleurs d'atomisation, de réaction, énergies de liaison
- énergies de transition, spectres électroniques
- potentiel d'ionisation
- affinités électroniques

les coefficients LCAO permettent d'atteindre les grandeurs de structure

- densités électroniques
- charges électroniques, moments dipolaires
- longueurs et forces des liaisons.

IV. 1. Les charges électroniques et les indices de liaison

Les charges électroniques et les indices de liaison sont des grandeurs de structure permettant de décrire la répartition des électrons sur les noyaux (charges) et entre les noyaux (indices de liaison).

Prenons l'exemple de la densité électronique ρ de la molécule d'éthylène

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= 2 \pi^2 (r) \\ &= 2 \left[C_a^2 2p_{za}^2 (r) + C_b^2 2p_{zb}^2 (r) + 2C_a C_b 2p_{za} 2p_{zb} (r) \right]\end{aligned}$$

Si on intègre $\rho(\vec{r})$ sur tout l'espace, on doit retrouver le nombre d'électrons total de la molécule; d'où :

$$\begin{aligned}2 &= 2 \left[C_a^2 \int 2p_{za}^2 d\tau + C_b^2 \int 2p_{zb}^2 d\tau + 2C_a C_b \int 2p_{za} 2p_{zb} d\tau \right] \\ &= 2 \left[C_a^2 + C_b^2 \right] = 2C_a^2 + 2C_b^2 = q_a + q_b\end{aligned}$$

Le nombre d'électrons de la molécule est ainsi partagé en un nombre d'électrons attachés à l'atome a ($2C_a^2$) et un nombre d'électrons attachés à l'atome b ($2C_b^2$). Il s'agit des charges électroniques.

En toute généralité, on a dans un système à couches doublement occupées :

$$\begin{aligned}\rho(\vec{r}) &= 2 \sum_j \left\{ \sum_p C_{jp} X_p(r) \right\}^2 \\ &= 2 \sum_j \sum_{pq} C_{jp} C_{jq} X_p(r) X_q(r)\end{aligned}$$

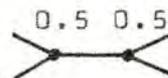
$$q_p = 2 \sum C_{jp}^2$$

Exemple : l'éthylène

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (2p_{za} + 2p_{zb})$$

$$q_1^\pi = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$

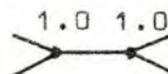
$$q_2^\pi = \left(\frac{1}{\sqrt{2}} \right)$$



charges d'une orbitale π

$$q_1 = 2q_1^\pi = 1.0$$

$$q_2 = 2q_2^\pi = 1.0$$



charges π totales

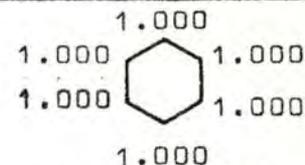
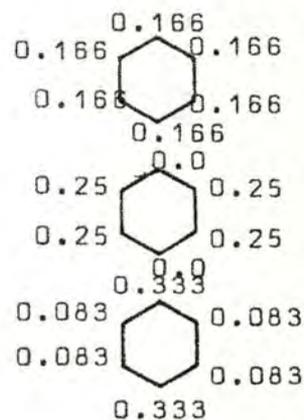
Exemple : le benzène

$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} (X_1 + X_2 + X_3 + X_4 + X_5 + X_6)$$

$$\pi_2 = \frac{1}{2} (X_2 + X_3 - X_5 - X_6)$$

$$\pi_3 = \frac{1}{2\sqrt{3}} (2X_1 + X_2 - X_3 - 2X_4 - X_5 + X_6)$$

$$\rho = 2\pi_1 + 2\pi_2 + 2\pi_3$$



Par un raisonnement analogue, le produit $C_a C_b$ apparaît comme une mesure de la densité électronique dans la liaison a-b et dès lors de sa longueur et de sa force. Plus la densité électronique est importante, plus la liaison est courte.

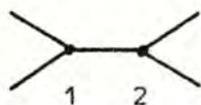
$$q_p = \ell_{pp} = 2 \sum_j C_{jp} C_{jp}$$

charge

$$\ell_{pq} = 2 \sum_j C_{jp} C_{jq}$$

indice de liaison

Exemple : l'éthylène

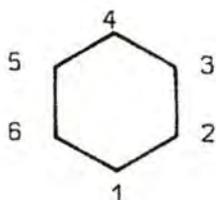


$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{2}} (X_1 + X_2)$$

$$l_{12} = 2 \times \frac{1}{\sqrt{2}} \times \frac{1}{\sqrt{2}} = 1.0$$

$$r_{12}^{\text{exp}} = 1.34 \text{ \AA}$$

Exemple : le benzène



$$\pi_1 = \frac{1}{\sqrt{6}} X_1 + \frac{1}{\sqrt{6}} X_2 + \frac{1}{\sqrt{6}} X_3 + \dots$$

$$\pi_2 = 0 X_1 + \frac{1}{2} X_2 + \frac{1}{2} X_3 + \dots$$

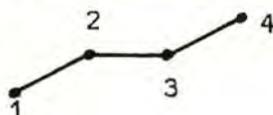
$$\pi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} X_1 + \frac{1}{2\sqrt{3}} X_2 - \frac{1}{2\sqrt{3}} X_3 + \dots$$

$$l_{12} = 2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{6}} + 0 \cdot \frac{1}{2} + \frac{1}{\sqrt{3}} \frac{1}{2\sqrt{3}} \right\} = \frac{2}{3} = 0.666$$

$$l_{23} = 2 \left\{ \frac{1}{\sqrt{6}} \frac{1}{\sqrt{6}} + \frac{1}{2} \frac{1}{2} - \frac{1}{2\sqrt{3}} \frac{1}{2\sqrt{3}} \right\} = \frac{2}{3} = 0.666$$

$$r_{12}^{\text{exp}} = r_{23}^{\text{exp}} = 1.39$$

Exemple : le butadiène



$$\pi_1 = 0.37X_1 + 0.60X_2 + 0.60X_3 + \dots$$

$$\pi_2 = 0.60X_1 + 0.37X_2 - 0.37X_3 + \dots$$

$$l_{12} = 2 \{ 0.37 \times 0.60 + 0.60 \times 0.37 \} = 0.89$$

$$l_{23} = 2 \{ 0.60 \times 0.60 + 0.37 \times 0.37 \} = 0.45$$

$$r_{12}^{\text{exp}} < r_{23}^{\text{exp}}$$

IV. 2. Les énergies totales, chaleurs d'atomisation, énergies de liaison, de résonance

La différence entre l'énergie (E_0) d'une molécule dans l'état fondamental et la somme des énergies E_{op} des atomes isolés dans leur état fondamental est l'énergie qui doit être fournie pour dissocier la molécule en ses atomes constituants. On l'appelle énergie d'atomisation, énergie totale de liaison ou de dissociation.

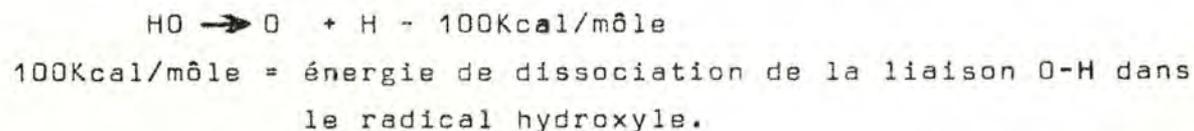
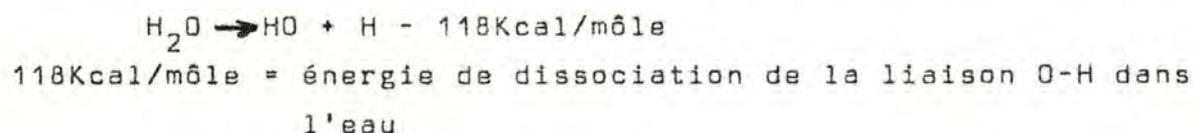
$$\Delta E = E_0 - \sum_P E_{op}$$

Dans une molécule biatomique AB, cette énergie est analogue à l'énergie nécessaire pour rompre la seule liaison de la molécule. C'est l'énergie de liaison AB ou son énergie de dissociation.

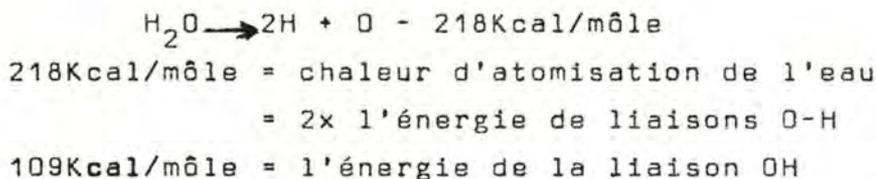
Dans une molécule polyatomique, les énergies des liaisons individuelles et des dissociations ne sont plus équivalentes. L'énergie de dissociation d'une liaison particulière est l'énergie minimale requise pour rompre cette liaison. L'énergie de liaison résulte de l'essai de diviser l'énergie totale de liaison moléculaire en caractéristiques des liaisons constituantes :

$$\Delta E = \sum_{\ell} E_{\ell}$$

La distinction entre énergies de liaison et énergies de dissociations est évidente dans le cas de la molécule d'eau



L'énergie de liaison, de la liaison MX, dans une molécule MX_w est l'énergie d'atomisation divisée par le nombre de liaisons. C'est une moyenne *théorique* sur l'ensemble des liaisons.



$$\Delta E_{\text{H}_2\text{O}} = 2 E_{\text{O-H}} = 2 \times 109 = 218\text{Kcal/môle}$$

Des tables d'énergie de liaison ont été dressées

C-H	87.7Kcal/môle
C-C	56.2Kcal/môle
C=C	95.1Kcal/môle

$$\Delta E_{\text{CH}_4} = 4 \times 87.7\text{Kcal/môle} = 351.0\text{Kcal/môle}$$

$$E_{\text{C}_2\text{H}_6} = 6 \times 87.7 + 1 \times 56.2 = 582.4\text{Kcal/môle}$$

$$E_{\text{C}_2\text{H}_4} = 4 \times 87.7 + 1 \times 95.1 = 445.9\text{Kcal/môle}$$

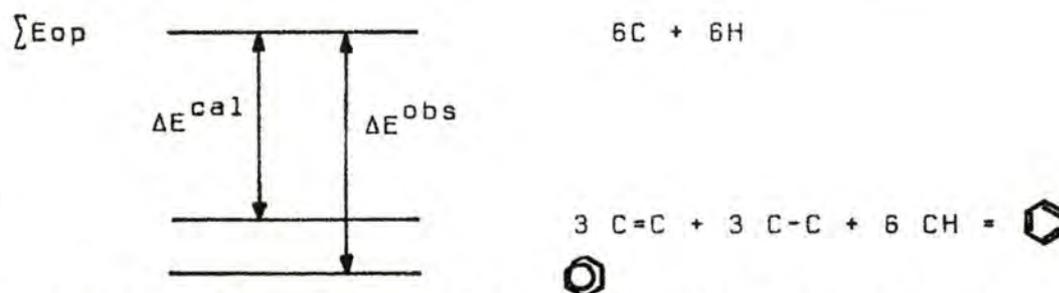
Le découpage en énergie de liaisons est une situation idéale qui est rarement possible en toute rigueur. Elle amène des difficultés et donne naissance à de nouveaux concepts théoriques comme l'énergie de résonance et la tension de cycle.

1. Des systèmes sont plus stables que prévu. On définit une quantité théorique, l'énergie de résonance, comme étant la différence entre l'énergie d'atomisation calculée sur la base des énergies de liaison et l'énergie d'atomisation observée.

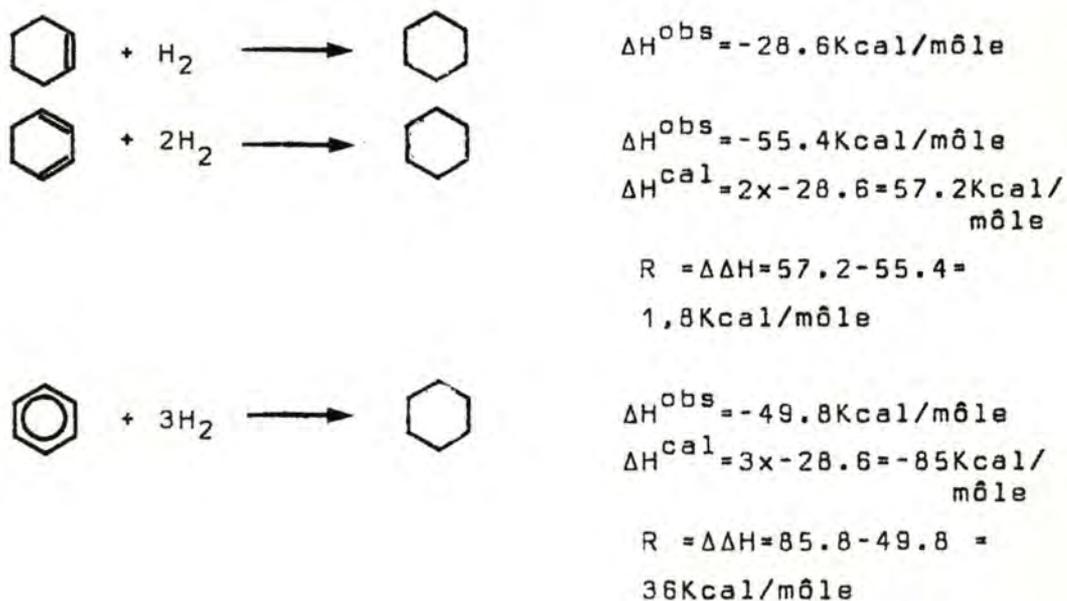
Ainsi, le benzène n'a pas les propriétés d'un cyclohexatriène et présente au contraire une stabilité exceptionnelle.

Le découpage en énergies de liaison fournit une valeur :

$$\begin{aligned}\Delta E^{\text{cal}} &= 3 \text{ C}=\text{C} + 3 \text{ C}-\text{C} + 6 \text{ C}-\text{H} \\ &= 3 \times 95.1 + 3 \times 56.2 + 6 \times 87.7 = 980.1 \text{ Kcal/môle} \\ \Delta E^{\text{obs}} &\approx 1015.1 \text{ Kcal/môle} \\ R &= |\Delta E^{\text{cal}} - \Delta E^{\text{obs}}| = |980.1 - 1015.1| = 35 \text{ Kcal/môle}\end{aligned}$$



La manière la plus précise de calculer l'énergie de résonance du benzène est de mesurer les chaleurs d'hydrogénation.



Le benzène est donc plus stable que prévu. Le concept de résonance est donc lié à celui de stabilité ou d'aromaticité dans les systèmes cycliques.

L'énergie de résonance peut être estimée simplement

Exemple : - énergie d'une liaison éthylénique

$$E_{C=C} = 2(\alpha - \beta) = 2\alpha + 2\beta$$

- énergie du benzène

$$\begin{aligned} E_{\text{benzène}} &= 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3 \\ &= 2(\alpha + 2\beta) \\ &\quad + 2(\alpha + \beta) \\ &\quad + 2(\alpha + \beta) \\ &= 6\alpha + 8\beta \end{aligned}$$

$$E_{\text{benzène}} = 3E_{C=C} = 6\alpha + 6\beta$$

$$R^{\text{cal}} = E_{\text{benzène}} - E_{\text{benzène}} = (6\alpha + 8\beta) - (6\alpha + 6\beta) = 2\beta$$

$$R^{\text{exp}} = 35 \text{ à } 36 \text{ Kcal/môle}$$

- énergie du butadiène

$$\begin{aligned} E_{\text{butadiène}} &= 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 \\ &= 2(\alpha + 1.61\beta) \\ &\quad + 2(\alpha + 0.61\beta) \\ &= 4\alpha + 4.4772\beta \end{aligned}$$

$$E_{\text{butadiène}} = 4\alpha + 4\beta$$

$$R^{\text{cal}} = E_{\text{butadiène}} - E_{\text{butadiène}} = (4\alpha + 4.472\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0.472\beta$$

$$R^{\text{exp}} = 3 \text{ à } 4 \text{ Kcal/môle}$$

- énergie du cyclobutadiène

$$\begin{aligned}
 E_{\square} &= 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3 \\
 &= 2(\alpha + 2\beta) \\
 &\quad + \alpha + \beta \\
 &\quad + \alpha + \beta \\
 &= 4\alpha + 4\beta
 \end{aligned}$$

$$E_{\square} = 4\alpha + 4\beta$$

$$R^{\text{cal}} = E_{\square} - E_{\square} = (4\alpha + 4\beta) - (4\alpha + 4\beta) = 0$$

$R^{\text{exp}} \Rightarrow$ le système n'a jamais été isolé, il est instable.

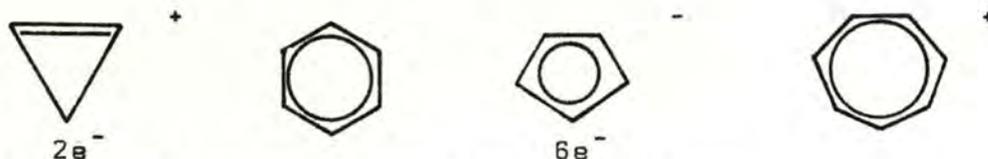
Il apparaît ainsi que dans certains cycles (ex. le benzène), on observe une énergie de résonance importante. On dit que le cycle est aromatique. Dans d'autres cycles (ex. le cyclobutadiène), le système n'est pas stabilisé. La règle de Hückel repose sur des calculs similaires à ceux décrits ci-dessus. Elle prévoit que seuls seront aromatiques les cycles comportant $4n + 2$ électrons.

L'utilisation de la règle de Hückel et le principe de conjugaison maximum permet d'expliquer de nombreuses caractéristiques chimiques.

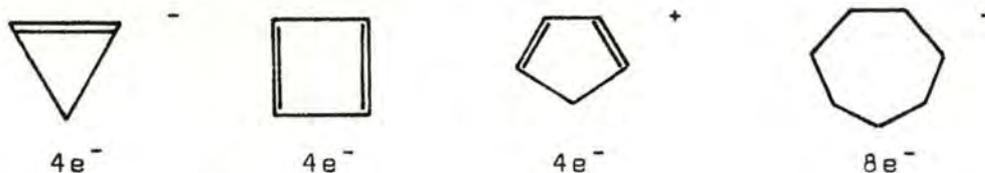
- le caractère subacide de certains composés comme le cyclobutadiène est dû à la grande stabilité de l'ion aromatique formé



- les entités suivantes sont stables

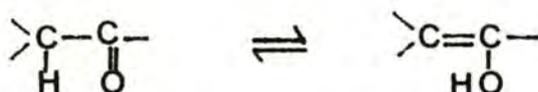


par opposition aux suivantes non connues



- l'isomérisie cétone-énol

en solution, on a l'équilibre tautomère entre les deux formes cétone et énol



la forme cétonique est plus stable d'environ 18Kcal/môle, elle est donc prédominante. Dans certaines formes, on peut observer une conjugaison et l'équilibre peut être déplacé. Dans le benzylacétone, la forme énolique présente une énergie de conjugaison de 15Kcal/môle. La forme cétonique reste favorisée mais la différence énergétique n'est plus que de 3Kcal/môle



Le phénol est le cas extrême de cette série. La forme énolique est ici beaucoup plus stable que la forme cétonique



2. Certains microcycles sont moins stables que prévu. On définit une quantité théorique, la tension de cycle, comme étant la différence entre l'énergie d'atomisation calculée sur la base des énergies de liaison et l'énergie d'atomisation observée.

Ainsi, le cyclopropane a une chaleur d'atomisation

$$\Delta E^{\text{obs}} = 675.0 \text{Kcal/môle}$$

$$\Delta E^{\text{cal}} = 6 \text{ C-H} + 3 \text{ C-C} = 6 \times 87.7 + 3 \times 56.2 = 694.8 \text{ Kcal/môle}$$

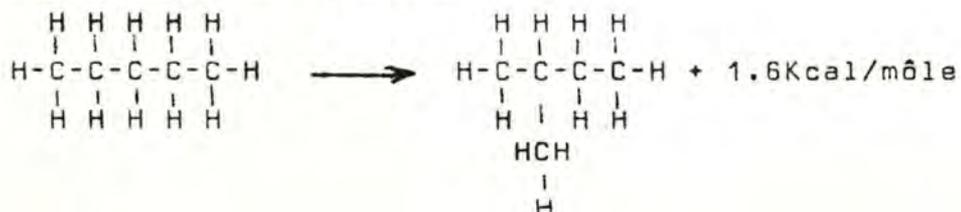
$$\text{Tension de cycle} = 19.8 \text{Kcal/môle}$$

3. Le choix d'un système d'énergies de liaison n'est pas unique. Ainsi, l'énergie d'atomisation de l'eau oxygénée (H_2O_2) est 253.8Kcal/môle. Le problème est de diviser cette énergie entre une liaison -O-O- et deux liaisons -O-H.

Si on utilise pour liaison -O-H, la valence de dissociation de la liaison OH dans l'eau, on fixe l'énergie de liaison -O-O- à 35.8Kcal/môle. Si on utilise la valence de dissociation OH dans le radical hydroxyde, on obtient une liaison -O-O- de 53.8Kcal/môle.

Le choix est donc arbitraire et il est indispensable d'utiliser un système cohérent.

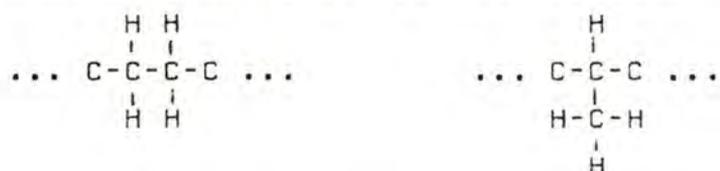
4. Un autre exemple montre l'insuffisance de la systématique en énergies de liaisons. Deux isomères aliphatiques d'une chaîne hydrocarbonée n'ont pas la même énergie d'atomisation expérimentale. Le schéma en énergies de liaisons fournit cependant les mêmes valeurs. Ces molécules ont, en effet, le même nombre de liaisons.



L'énergie d'atomisation serait mieux reproduite comme une somme d'énergies de liaison et de termes d'interactions entre liaisons.

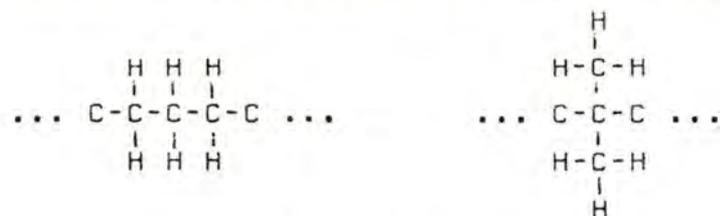
$$\Delta E = \sum_{\ell} E_{\ell} + \sum_{\ell < m} \sum E_{\ell m}$$

Si ce schéma est correct, la différence de stabilité entre un hydrocarbure normal et son iso-dérivé ($\sim 1.6 \text{Kcal/môle}$) peut s'écrire à la vue des formules :



$$\begin{aligned} \Delta \Delta E &= \{ +2 E_{\text{CC-CC}} + 2 E_{\text{CH-CH}} \} - \{ +3 E_{\text{CC-CC}} + 3 E_{\text{CH-CH}} + 6 E_{\text{CC-CH}} \} \\ &= - \{ E_{\text{CC-CC}} + E_{\text{CH-CH}} - 2 E_{\text{CC-CH}} \} \approx 1.6 \text{Kcal/môle} \end{aligned}$$

L'énergie d'isomérisation $\Delta \Delta E'$ quand on passe d'un hydrocarbure normal à son 2,2 diméthyl dérivé sera dans ces conditions :



$$\begin{aligned} \Delta \Delta E' &= \{ 2 E_{\text{CC-CC}} + 2 E_{\text{CH-CH}} + 8 E_{\text{CC-CH}} \} - \{ 5 E_{\text{CC-CC}} + 5 E_{\text{CH-CH}} + \\ &\quad 2 E_{\text{CC-CH}} \} \\ &= - 3 \{ E_{\text{CC-CC}} + E_{\text{CH-CH}} - 2 E_{\text{CC-CH}} \} = 3 \Delta \Delta E \end{aligned}$$

On l'estime donc $\Delta \Delta E'$ à environ 4.8Kcal/môle . La valeur expérimentale est 4.7Kcal/môle et montre la validité de ce modèle.

5. La nécessité de recourir à un découpage plus rigoureux est également évidente dans les stabilités différentes des conformations d'hydrocarbures saturés. L'éthane, par exemple, présente deux conformations, la conformation en occultation (éclipsée) et la conformation décalée (étoilée) de différences de stabilité de 3Kcal/môle.



éclipsée

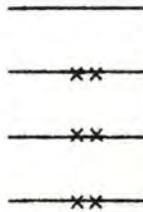


étoilée

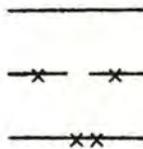
IV. 3. Spectres électroniques

L'apport de la théorie des orbitales moléculaires est de montrer que l'on peut décrire un système atomique ou moléculaire en plaçant les électrons sur des niveaux monoélectroniques, conformément au Principe de Pauli, c'est-à-dire à raison de 0, 1 ou 2 par niveau.

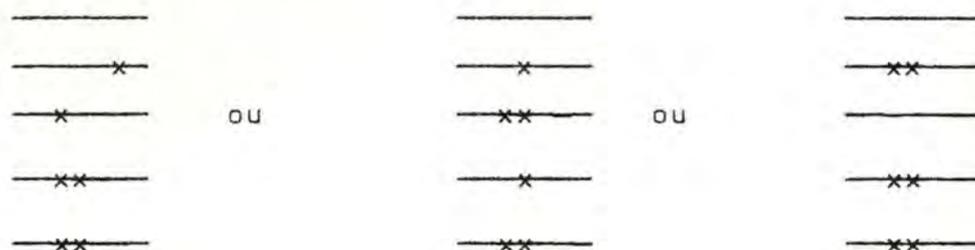
Le Principe de Pauli implique que, dans l'état fondamental, la structure électronique sera décrite en plaçant les électrons sur les niveaux les plus bas à raison de deux au plus par niveau.



Le Principe de Pauli doit d'ailleurs être complété par la règle de Hund. Quand les électrons ont le choix entre plusieurs orbitales de même énergie et ne peuvent les occuper toutes doublement, l'état de plus basse énergie est obtenu en disposant les électrons de façon à ce qu'ils occupent le maximum d'orbitales possibles.



Compte tenu de ces règles, tout autre arrangement correspond à un niveau d'énergies plus élevé, c'est-à-dire à un état excité.



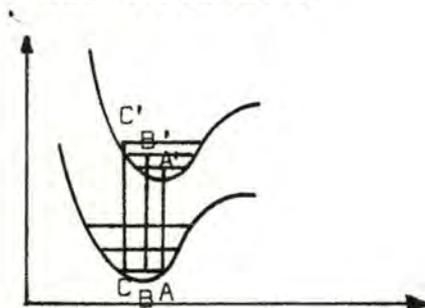
Un électron pourra passer d'un état à l'autre, si l'atome ou la molécule reçoit *exactement* une énergie égale à la différence des énergies de ces deux états. Ce saut ou *transition* peut être provoqué par absorption de lumière. Si nous éclairons par une lumière de spectre continue (chaque fréquence γ_i correspond à une énergie $h\gamma_i$), les radiations susceptibles de provoquer des transitions seront absorbées, c'est-à-dire feront passer l'atome ou la molécule de son état fondamental à un état excité.

Un tel état est instable. Le système va revenir à l'état fondamental en restituant l'énergie emmagasinée.

Dans le cas d'une vapeur atomique, nous avons un phénomène simple. La vapeur de sodium, par exemple, illuminée par un rayonnement polychromatique va rayonner de la lumière jaune dans toutes les directions. Le spectre de la lumière qui a traversé la vapeur montre une raie obscure correspondant à la longueur d'onde de la lumière jaune émise par la vapeur. L'absorption de la lumière est pratiquement instaurée (10^{-20} à 10^{-25} sec) l'atome reste excité un certain temps (10^{-5} à 10^{-8} sec). L'énergie est réémise dans toutes les directions. C'est pourquoi on observe dans le spectre de la lumière transmise une raie obscure, dite raie d'absorption.

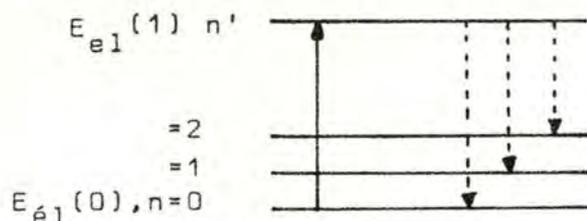
Dans le cas d'un gaz moléculaire, le problème est compliqué par l'existence de niveaux vibrationnels et rotationnels qui se juxtaposent aux niveaux électroniques, fonctions des distances interatomiques.

Par excitation, la molécule absorbe de la lumière. L'absorption est infiniment rapide par rapport au mouvement des noyaux; la géométrie ne bouge pas. L'état excité correspond à une courbe de potentiel généralement différente de l'état fondamental. En particulier son minimum se trouve généralement pour les plus grandes distances.

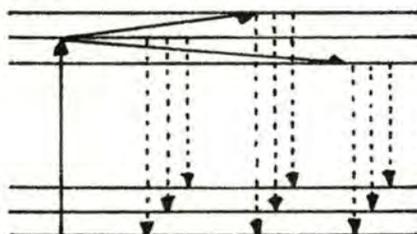


La probabilité d'une transition d'un niveau vibrationnel de l'état électronique fondamental à un autre niveau électronique dépend de la probabilité d'existence de la molécule dans les configurations nucléaires correspondantes. Cette probabilité est directement liée à la quantité de lumière absorbée et, dès lors, à l'intensité de la raie d'absorption. Elle est maximale au voisinage de la position d'équilibre pour l'état vibrationnel le plus bas. Elle devient maximale aux extrémités de la courbe de potentiel pour les niveaux vibrationnels supérieurs. Le phénomène simple est souvent compliqué par l'existence d'autres modes de déformation (vibrations autour de chaque liaison, torsions, rotations internes, etc.). Une fois excités la molécule va réémettre l'énergie emmagasinée; elle peut la réémettre en plusieurs paquets ou réémettre, en plus

de la fréquence de transition absorbée, plusieurs fréquences voisines; c'est le phénomène de fluorescence.

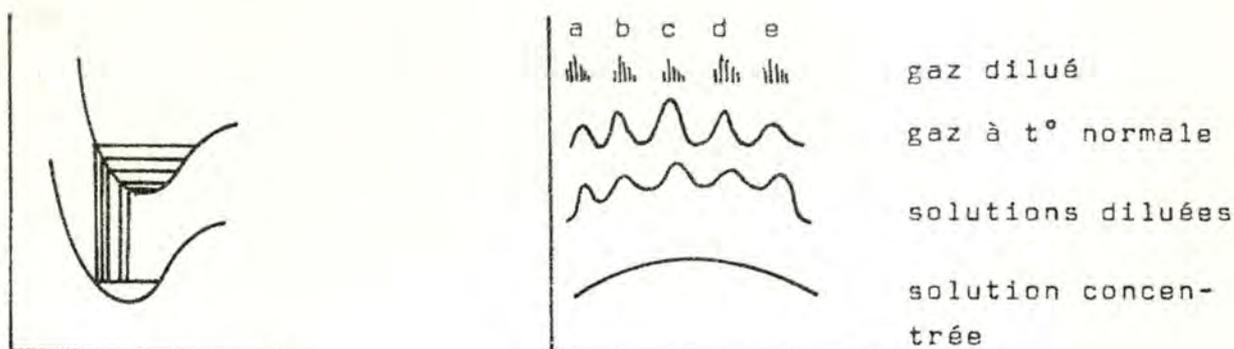


De plus l'énergie thermique peut faire passer la molécule excitée électriquement sur des niveaux vibrationnels supérieurs; elle peut également retomber sur des niveaux vibrationnels inférieurs.



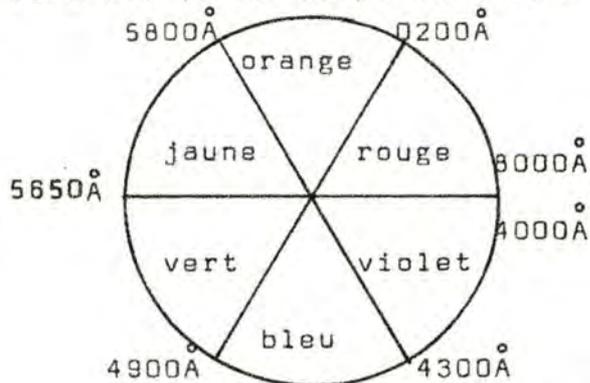
Comme dans un gaz atomique, ce spectre réémis s'observera dans toutes les directions alors que dans l'axe du faisceau, seule la raie excitatrice absorbée sera obscure.

Dans le cas de molécules à l'état liquide ou en solution, chaque molécule subit de nombreux chocs. L'énergie électronique absorbée est dissipée à peu près totalement sous forme de chaleur sans observer de fluorescence. Comme chaque molécule n'est pas isolée mais soumise à de légères variations de champ par la présence d'autres entités moléculaires, les niveaux vibrationnels et électroniques ne sont pas les mêmes pour toutes les molécules. On observe alors la superposition de raies fines correspondant à chaque molécule, c'est-à-dire des bandes d'absorption.



Ce phénomène est également responsable de la couleur des corps. Notre oeil n'est sensible qu'à un domaine de fréquence limité (0.4 à 0.8 μ). L'impression causée par la lumière transmise par une substance absorbant hors de cet intervalle est identique à celle que cause la lumière blanche; le corps nous apparaît comme *transparent*. Si l'absorption se fait entre 0.4 et 0.8 μ , la sensation rétinienne est différente de celle provoquée par la lumière blanche, le corps apparaît *coloré*. Une substance qui absorbe dans le blanc (0.45 μ) provoque une sensation maxima vers 0.6 μ , le corps sera orange.

Il est commode de faire appel au cercle magique. En effet, la couleur qui nous apparaît est la couleur complémentaire de la couleur absorbée.



Les transitions électroniques sont caractérisées différemment suivant les couches électroniques qu'elles mettent en jeu.

- Les rayons X sont la manifestation indirecte de transition entre les niveaux des couches K et les niveaux supérieurs. Certains électrons K sont excités et passent sur des niveaux

supérieurs. Ils retombent sur les couches inférieures en réémettant un rayonnement électromagnétique de grande énergie (Ex. Cu K α $1.54 \overset{\circ}{\text{A}} \approx 8100 \text{ eV}$)

- Si la molécule est saturée, un électron d'une liaison localisée (σ) peut passer sur le niveau moléculaire excité (σ^*) L'énergie nécessaire est considérable et ces transitions se situent dans l'UV lointain, on les dénote $N \rightarrow V$ ou $\sigma \rightarrow \sigma^*$

CH_4 9.9eV , 125 m μ

- Si la molécule possède un atome porteur de doublets libres, celui-ci peut être le siège d'une transition analogue à celle des atomes isolés. Par exemple, dans un éther saturé où l'atome d'oxygène est "hybridé" en S_{p2} , un électron du doublet peut passer sur le niveau 3S vide. De telles transitions sont dites de Rydberg, on les note $N \rightarrow R$. Elles se situent dans l'UV accessible.

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ 6.7 eV, 185 m μ

$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{NH}$ 6.3 eV, 195 m μ

- Si les molécules présentent des liaisons délocalisées, les énergies mises en jeu sont plus faibles et les transitions plus facilement observables.

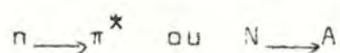
- transitions entre niveaux π , $\pi \rightarrow \pi^*$ ou $N \rightarrow V$

éthylène C_2H_4 6.8 eV, 180 m μ

benzène C_6H_6 6.1 eV, 203 m μ

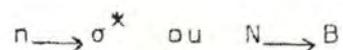
azulène $C_{10}H_8$ 2.1 eV, 580 m μ

- transition d'un doublet n à une orbitale π vide,

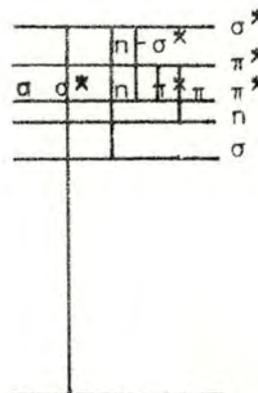


CH_3COCH_3 5,4 eV, 227 m μ

- transition d'un doublet n à une orbitale σ vide,



Schématiquement, on a



Dans les systèmes conjugués, les transitions $\pi \longrightarrow \pi^*$ peuvent être interprétées par la méthode de Hückel

Ethylène



$$\epsilon_2 = \alpha - \beta$$



$$\epsilon_1 = \alpha + \beta$$



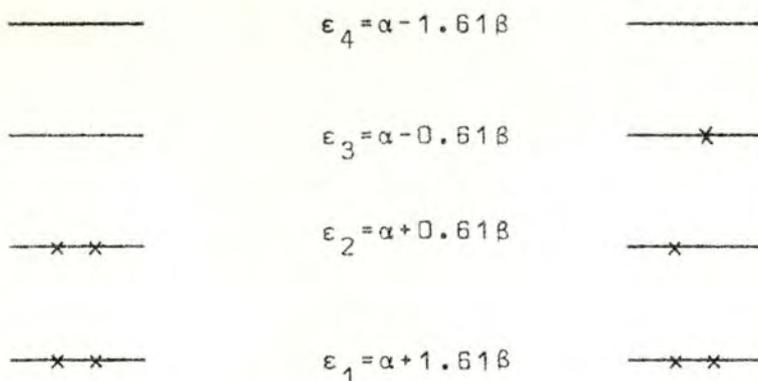
$$\begin{aligned} \Delta E(\text{exp}) &= 61500 \text{ cm}^{-1} \\ &= 7.6 \text{ eV} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_0 &= 2\epsilon_1 \\ &= 2\alpha + 2\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} E_1 &= \epsilon_1 + \epsilon_2 \\ &= 2\alpha + 0\beta \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta E &= E_1 - E_0 = \epsilon_2 - \epsilon_1 \\ &= -2\beta \end{aligned}$$

Butadiène



$$\Delta E(\text{exp}) = 46080 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 5.7 \text{ eV}$$

$$E_0 = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2$$

$$= 4\alpha + 4.4\beta$$

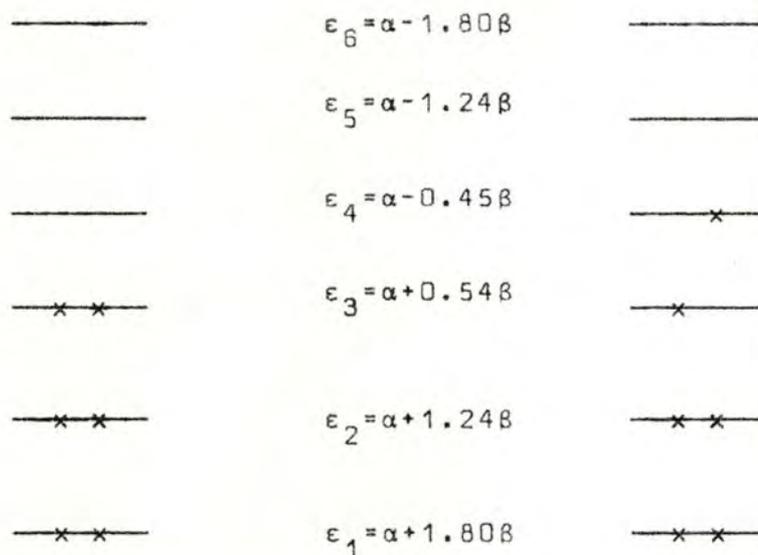
$$E_1 = 2\epsilon_1 + \epsilon_2 + \epsilon_3$$

$$= 4\alpha + 3.22\beta$$

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \epsilon_3 - \epsilon_2$$

$$= -1.22\beta$$

Hexatriène



$$\Delta E(\text{exp}) = 39750 \text{ cm}^{-1}$$

$$= 4.9 \text{ eV}$$

$$E_0 = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3$$

$$= 6\alpha + 6.98\beta$$

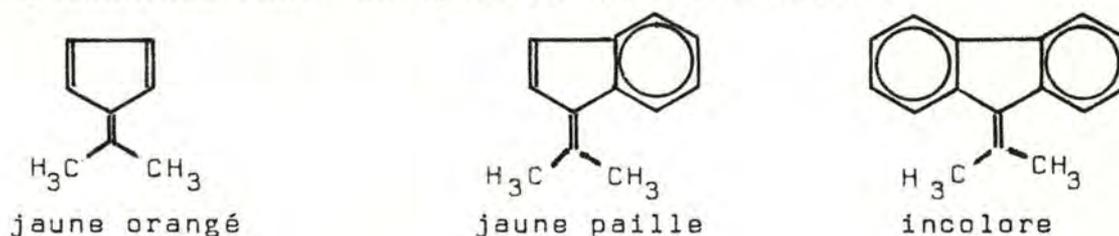
$$E_1 = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3 + \epsilon_4$$

$$= 6\alpha + 6.08\beta$$

$$\Delta E = E_1 - E_0 = \epsilon_4 - \epsilon_3$$

$$= -0.90\beta$$

On remarque que l'accumulation de doubles liaisons déplace l'énergie de la première transition vers les grandes longueurs d'onde (effet bathochrome). L'agrandissement du système conjugué provoque un effet bathochrome dans les systèmes alternants (cycles à nombre pair de chaînons). L'effet est hypsochrome dans les systèmes non-alternants :



De même, la porphyrine absorbe vers 630 m μ alors que son produit d'hydrogénation, la tétrahydroporphyrine absorbe vers 800 m μ .

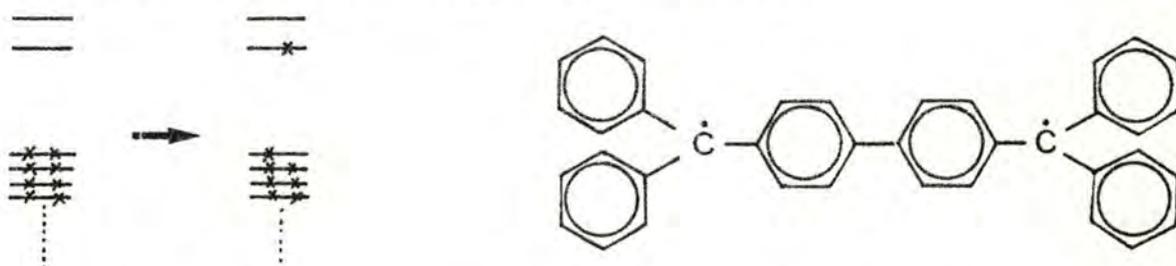
Dans certaines molécules fortement conjuguées, le dernier niveau occupé est tellement proche du premier inoccupé que l'on observe le phénomène de *thermochromisme*.

Ainsi, dans les bianthrones, les niveaux énergétiques sont séparés de 3.5Kcal/môle. De la température ordinaire, on a donc un équilibre entre l'état fondamental et des états excités. Un changement de température modifie l'équilibre donc l'absorption du système et par conséquent la couleur.



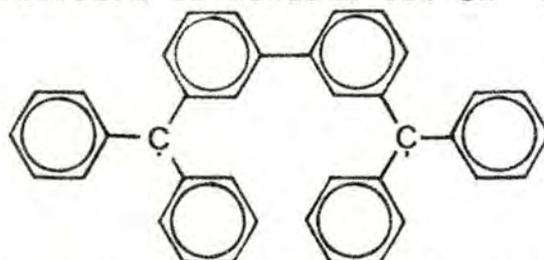
Au problème de thermochromisme, il faut rattacher celui des biradicaux. Expérimentalement, on constate que certains corps diamagnétiques à basse température deviennent paramagnétiques par élévation de température. C'est le cas de l'hydrocarbure de Tchichibabine.

Dans l'hydrocarbure de Tchichibabine, nous avons 38 électrons π qui se placent dans l'état fondamental sur les 19 plus bas niveaux. La molécule est diamagnétique. Cependant, le premier niveau vide est très voisin du dernier occupé; l'énergie thermique suffit pour provoquer la transition :



Dès que la température est suffisamment élevée, deux électrons sont libres. Le paramagnétisme apparaît et augmente avec la température car la proportion des molécules excitées augmente. L'hydrocarbure de Tchichibabine est donc une molécule diamagnétique dans son état fondamental.

L'hydrocarbure de Schlenk est un vrai biradical



La plus haute orbitale occupée est double, comme dans le cyclobutadiène. La règle de Hund exige que les deux électrons se placent, un sur chaque orbitale avec des spins parallèles. L'oxygène moléculaire est un autre exemple de biradical.

IV. 4. Potentiel d'ionisation

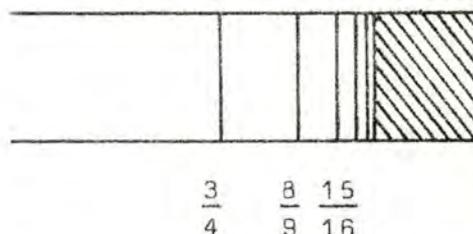
Lors d'une transition électronique, la répartition des électrons sur les orbitales moléculaires est modifiée mais tous les électrons restent liés à la molécule.

Dans le cas d'un gaz atomique d'hydrogène, on observe des transitions électroniques à partir de l'état fondamental qui tendent vers R

$$1 \rightarrow 2 \quad \left(1 - \frac{1}{4}\right)R$$

$$1 \rightarrow 3 \quad \left(1 - \frac{1}{9}\right)R$$

$$1 \rightarrow 4 \quad \left(1 - \frac{1}{16}\right)R$$

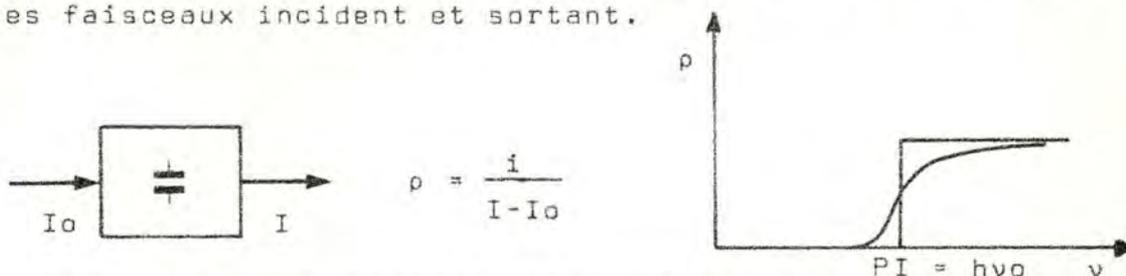


L'absorption d'une énergie R libère l'électron de l'attraction du noyau. Si la radiation a une énergie $h\nu$ supérieure à R, l'excédent servira à expulser l'électron en lui donnant une énergie cinétique $h\nu - R$. Toutes les fréquences ν supérieures au seuil $\nu_0 = R/h$ peuvent être absorbées. On a un spectre continu faisant suite au spectre de raies de l'atome. L'énergie $h\nu_0$ est dite énergie ou potentiel d'ionisation.

Le potentiel d'ionisation peut être mesuré :

- par extrapolation du spectre de raies dans le cas d'atomes ou de molécules simples, comme nous venons de le voir;
- par photoionisation dans le cas de molécules en phase gazeuse. L'appareil est constitué par un condensateur situé dans une enceinte contenant le gaz. On éclaire par un rayonnement.

électromagnétique; lorsque l'énergie $h\nu$ du faisceau lumineux est suffisante, il se forme des ions $+$ et des électrons. Il apparaît à ce moment, un courant i entre les plaques du condensateur; le rendement ρ est proportionnel au courant mesuré et inversement proportionnel à la différence d'intensité entre les faisceaux incident et sortant.



Avant que le faisceau n'ait atteint l'énergie $h\nu_0$, requise pour ioniser, aucune molécule n'est ionisée. Dès le moment où le seuil est atteint, le nombre de molécules ionisées est proportionnel à l'énergie absorbée ($I - I_0$). Le courant mesuré est également proportionnel au nombre de molécules ionisées. Le rendement est donc constant.

Signalons dans ce cadre de nouvelles techniques qui analysent l'énergie cinétique des électrons émis par suite de l'absorption d'un rayonnement ionisant de grande énergie. L'énergie cinétique des électrons arrachés est donnée par la différence entre l'énergie du rayonnement incident et l'énergie de l'électron arraché dans la molécule ou dans l'atome.

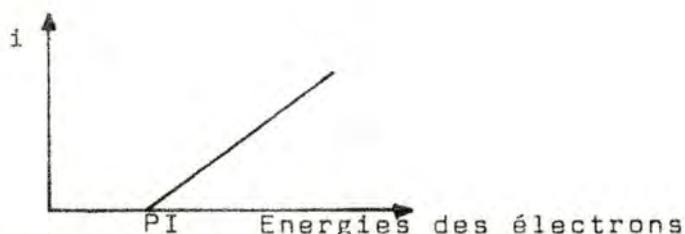
La technique P.E.S. (Photoélectron Spectroscopy) utilise des radiations incidentes inférieures à 30 eV. Cette radiation libère les électrons faiblement liés (électrons des couches externes ou de liaison)

La technique E.S.C.A. (Electron Spectroscopy for Chemical Analyses) utilise un rayonnement X d'énergie allant jusqu'à 20.000 eV. Cette énergie permet d'enlever un électron de la couche K des atomes de la molécule. Les couches externes sont également accessibles par ce procédé.

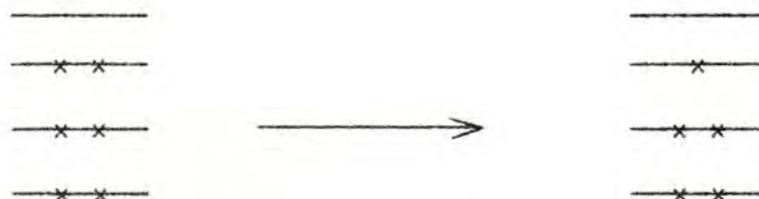
Sous l'effet du choc avec un électron d'énergie suffisante, un électron peut être arraché à la molécule selon la réaction, utilisée en impact électronique :



On opère, en général, dans un spectrographe de masse où la production d'ions positifs se traduit par un courant. théoriquement, on montre que l'intensité du courant varie linéairement avec l'énergie des électrons incidents à partir d'une certaine valeur qui est celle de l'énergie d'ionisation.



La valeur absolue du potentiel d'ionisation peut être assimilée à l'énergie de l'orbitale à laquelle est enlevé l'électron (Théorème de Koopmans). En particulier, le premier potentiel d'ionisation est égal à l'énergie de la dernière orbitale occupée.



$$E_M = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3$$

$$E_{M^+} = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + \epsilon_3$$

$$\Delta E = PI = E_{M^+} - E_M = -\epsilon_3$$

L'augmentation du système délocalisé se traduit généralement par une diminution du premier potentiel d'ionisation.

Polyènes

	ϵ_K	PI(exp) eV
Ethylène	$\alpha + \beta$	10.5
Butadiène	$\alpha + 0.61\beta$	9.5
Hexatriène	$\alpha + 0.45\beta$	8.2

Polyacènes

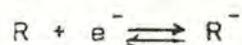
Benzène	$\alpha + \beta$	9.5
Naphtalène	$\alpha + 0.62\beta$	8.7
Anthracène	$\alpha + 0.42\beta$	8.2
Naphtacène	$\alpha + 0.29\beta$	7.7

L'allongement de chaîne provoque un effet analogue dans les paraffines.

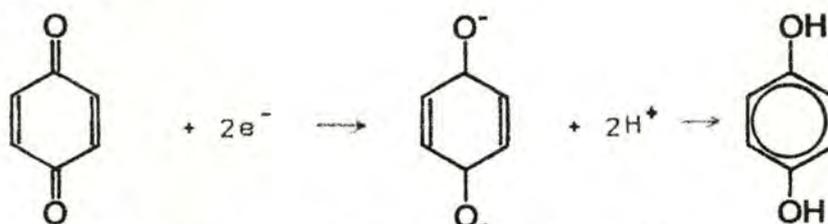
Ethane	11.6 eV
Propane	11.1
n-Butane	10.6
n-Pentane	10.3
n-Hexane	10.2
n-Heptane	10.1

IV. 5. Affinité électronique et Potentiel de réduction

Une molécule peut fixer un électron pour donner un ion négatif. L'énergie mise en jeu est l'affinité électronique :

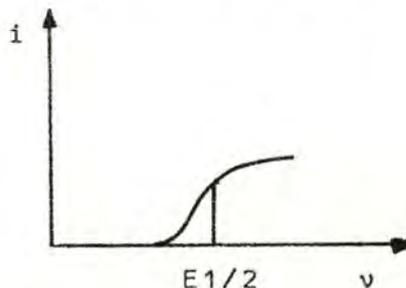


On observe souvent des réactions secondaires; par exemple, fixation d' H^+

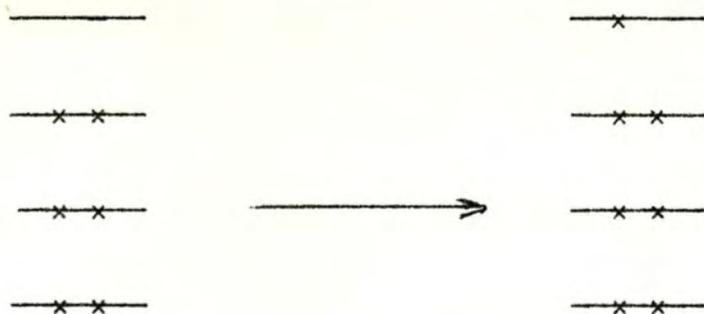


L'affinité électronique peut être estimée

- par spectrographie de masse; on bombarde les molécules par des électrons de faible énergie afin de provoquer la réaction $R + e^- \rightarrow R^-$
- par polarographie; l'anode est constituée par un capillaire d'où tombe, goutte à goutte, du mercure pour éviter la polarisation de la cathode. La réduction se produit au contact de la goutte de mercure. Si la tension V n'est pas suffisante, on n'observe pas de réduction. Lorsque V est suffisamment élevée, les molécules qui arrivent au contact de l'électrode sont réduites. On observe une courbe qui possède un point d'inflexion pour une valeur du potentiel appliqué dite "de demi-onde", c'est le potentiel de réduction de la molécule.



La valeur de l'électroaffinité est assimilée à l'énergie de la première orbitale inoccupée.



$$E_M = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3$$

$$E_M^- = 2\epsilon_1 + 2\epsilon_2 + 2\epsilon_3 + \epsilon_4$$

$$\Delta E = EA = E_M^- - E_M = \epsilon_4$$

BIBLIOGRAPHIE

L. PAULING and C. WILSON

Introduction to quantum mechanics
Mc Graw Hill 1939 (réédité par
International Student Edition)

Traitement approfondi de la mécanique quantique de base

R. DAUDEL, R. LEFEBVRE, C. MOSER

Quantum chemistry, methods and applications,
Interscience 1959
Livre de base de chimie quantique. Exposé en deux parties
de niveaux différents (candidatures et licences) destiné aux
personnes qui désirent se spécialiser en chimie physique
moléculaire

W. KAUZMANN

Quantum chemistry, Academic Press 1957
Livre de référence du chimiste théoricien orienté vers les
problèmes de spectroscopie

A. JULG

Chimie théorique Dunod 1964
Un ensemble de notions particulièrement bien choisies et adap-
tées à la formation du chimiste; un livre de base du physico-
chimiste. La seconde édition présente d'importants suppléments
par rapport à la première.

H.B GRAY

Les électrons et la liaison chimique, Ediscience 1969

J. HLADIK

Eléments de chimie quantique, Dunod 1971

TE. PEACOCK

Foundations of quantum chemistry, J. Wiley 1968

Trois livres de niveau élémentaire s'adressant au chimiste de formation générale.

J.M ANDERSON

Introduction to quantum chemistry, Benjamin 1969

Traitement moderne de la théorie quantique appliquée aux atomes et aux molécules, comporte un ensemble excellent d'exercices résolus pour les physiciens et les chimistes théoriciens.

G. LEROY

Chimie quantique et théorie moderne de la liaison chimique, La Procure 1971

Un traitement détaillé et de haut niveau de la théorie moderne de la liaison chimique. Ce livre s'adresse au chimiste théoricien et aux chercheurs en chimie quantique moléculaire.