

Roberto Marquardt et Vincent Robert

Références bibliographiques utiles :

- Y. Jean et F. Volatron : *Les Orbitales Moléculaires en Chimie*.
- T. Albright, J. K. Burdett, M. Whangbo : *Orbital Interaction in Chemistry*.
- P. W. Atkins and R. S. Friedman : *Molecular Quantum Mechanics*.
- J. K. Burdett : *Chemical Bonding in Solids*.
- C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, F. Laloë : *Mécanique Quantique*.

## 1. Diagramme d'OM de He<sub>2</sub>

- Quelles sont les orbitales atomiques en interaction ?
- Représentez ces orbitales atomiques.
- En utilisant le modèle le plus simple, construisez correctement les orbitales moléculaires normées. On pourra introduire les paramètres  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $S$ .
- Donnez l'énergie totale  $E_{tot}$  de la molécule He<sub>2</sub> en fonction de ces paramètres.
- Représentez la courbe  $E_{tot} = f(R)$  où  $R$  représente la distance internucléaire.
- Que devient cette courbe si l'on impose (où si l'on néglige) le recouvrement  $S$ .
- Ces résultats sont-ils surprenants à la lumière de la réactivité connue des gaz rares ?

## 2. Diagramme d'OM de l'éthylène

- Reprenons le problème pour une molécule d'éthylène. Comme celui-ci est-il changé ?
- Considérons à présent l'éthylène substitué RR'C=CRR'.
  - Évaluez l'énergie du système (on gardera les mêmes notations  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $S$  pour les différentes intégrales).

- ii. Cette molécule est irradiée et avec des notations évidentes, une excitation électronique  $\psi \rightarrow \psi^*$  se produit (Remarque : ce processus est important dans la disparition des feuilles des arbres à l'automne). Évaluez l'énergie de cette nouvelle configuration.
- iii. Comment le système peut-il évoluer pour éviter la dissociation en deux fragments RR'C ? Ce degré de liberté était évidemment absent dans le cas de He<sub>2</sub>.
- iv. Pourriez-vous sur le diagramme d'orbitales moléculaires expliquer le phénomène de *photo-isomérisation* ?
- v. On définit le rendement quantique  $\Phi$  en comptant le nombre de molécules ayant subi l'isomérisation rapporté au nombre de molécules initialement présentes. Quelle est la valeur de  $\Phi$  ?

### 3. La molécule LiH : calculs de charge de Mulliken

- (a) Donnez un schéma de Lewis et indiquez les orbitales atomiques en interaction.
- (b) Dans un premier temps, limitons-nous aux orbitales de type *s*.
  - i. Montrez qualitativement sur un diagramme la formation des orbitales moléculaires.
  - ii. Représentez ces orbitales moléculaires.
  - iii. On donne les éléments de matrice du déterminant séculaire avec des indices que l'on identifiera aux atomes de lithium et d'hydrogène : Résolvez le déter-

$S_{12}$	$H_{11}$ (eV)	$H_{22}$ (eV)	$H_{12}$ (eV)
0,36	-13,6	-5,4	-6,0

minant séculaire et donnez la forme des orbitales moléculaires. *A posteriori*, justifiez que le terme impliquant le recouvrement ne pouvait pas être négligé (hypothèse que nous avons effectuée dans le cours pour simplement faciliter la présentation analytique des résultats !).

- iv. On définit les populations de Mulliken entre les atomes *i* et *j* de la manière suivante :

$$P_{ij} = (2 - \delta_{ij}) \sum_{OM,K} n_K S_{ij} c_{iK} c_{jK}.$$

*Remarque* : de manière plus générale, chaque contribution à la somme est pondérée par l'occupation de l'orbitale moléculaire considérée.

Calculez les populations  $P_{11}$ ,  $P_{22}$  et  $P_{12}$ . Cette dernière est appelée *population de recouvrement*.

- v. Un calcul possible des charges électroniques atomiques consiste à distribuer  $P_{12}/2$  sur chacun des deux atomes. Évaluez la charge totale sur les atomes H et Li.

- vi. La distance Li-H étant approximativement égale à  $1,5 \text{ \AA}$ , évaluez le moment dipolaire  $\mu$  dans l'approximation des charges ponctuelles. Un calcul sophistiqué donne  $\mu \sim 2,2 \text{ D}$ . Expliquez cette différence.
- vii. Introduisez à présent les orbitales atomiques  $2p$  dans le diagramme d'orbitales moléculaires. Justifiez pourquoi le moment dipolaire se trouve réduit par rapport à l'estimation précédente.

#### 4. Diagramme de Walsh : introduction à la réactivité

- (a) On donne les valeurs des énergies orbitales de l'oxygène. Justifiez que l'on puisse écarter formellement le niveau  $1s$ .

	$\alpha_{1s}$	$\alpha_{2s}$	$\alpha_{2p}$
énergie (eV)	-32	-15	-12

- (b) Considérons le fragment  $\text{H}_2$ . Donnez les OM  $g$  et  $u$  de ce fragment. Quelle est la levée de dégénérescence ?
- (c) Positionnez les orbitales  $g$  et  $u$  et les orbitales atomiques de l'oxygène sur un même diagramme. Identifiez les interactions possibles.
- (d) Dressez le diagramme d'OM pour  $\text{H}_2\text{O}$ .
- (e) Reconnaissez-vous la structure de Lewis ?
- (f) On dit traditionnellement (et les conséquences sont importantes bien sûr) que l'eau est une molécule polaire. Pourriez-vous justifier cette affirmation ? Faites un schéma.
- (g) Examinons à présent la structure de l'eau en construisant un diagramme de Walsh. Cette représentation vise à suivre l'évolution des niveaux orbitales en fonction d'une déformation géométrique. Soit  $\theta$  l'angle HOH.
  - i. Connaissez-vous la valeur de  $\theta$  ?
  - ii. Partons de  $\theta = 180^\circ$ . Montrez qualitativement l'évolution des niveaux moléculaires lorsque  $\theta$  s'écarte de la valeur  $180^\circ$ .
  - iii. Hypothèse : seule la variation énergétique de l'orbitale la plus haute occupée est pertinente. Qu'en est-il dans ce cas ?
  - iv. Considérons que la déformation depuis  $\theta = 180^\circ$  s'accompagne d'un "coût" élastique que l'on écrira  $1/2k(\theta - 180)^\circ^2$  (hypothèse harmonique,  $k$  représentant la constante de force). Pourriez-vous déterminer en fonction des paramètres du problème la valeur optimale de  $\theta$ ,  $\theta_{eq}$  ?

#### 5. Méthode de Hückel simple : cas du butadiène

- (a) On s'intéresse au butadiène. Donnez un schéma de Lewis de cette molécule pour sa conformation *cis*.

- (b) Quelle est l'hybridation des atomes de carbone ? On se limitera dans la suite du problème au système  $\pi$ . L'énergie commune des orbitales atomiques est notée  $\alpha$ .
- (c) La molécule est-elle plane ?
- (d) Hypothèses : nous supposons  $S_{ij} = \delta_{ij}$ , et  $H_{ij} = \beta$  si les atomes  $i$  et  $j$  sont connectés, et  $H_{ij} = 0$  sinon. Faites un schéma et adoptez une numérotation des atomes. Nous allons essayer de répondre à la question de la planéité du butadiène.
- i. Désignons par  $xy$  le plan de la molécule. Quelles sont les orbitales atomiques en interaction ?
  - ii. Considérez deux fragments éthylène  $F_1$  et  $F_2$  judicieux et disposez qualitativement les orbitales ainsi construites sur un diagramme énergétique.
  - iii. Identifiez les interactions possibles entre  $F_1$  et  $F_2$ .
- (e) Essayons d'être quantitatifs à présent.
- i. Donnez l'expression mathématique des OM des fragments  $F_1$  et  $F_2$ .
  - ii. Construisez les 2 déterminants séculaires  $2 \times 2$  en utilisant les considérations de symétrie évoquées précédemment.
  - iii. Résolvez, et donnez les quatre énergies orbitales.
  - iv. Effectuez le remplissage électronique et donnez l'énergie  $E_\pi$  du système  $\pi$ .
  - v. Évaluez l'énergie de stabilisation  $\pi$ ,  $\Delta E = E_\pi - 4\alpha$ .
  - vi. Que devient  $\Delta E$  lorsque la conformation change. Donnez une représentation de Newman et introduisez un paramètre angulaire "naturel"  $\theta$ . La conformation *cis* correspond à  $\theta = 0^\circ$ .
  - vii. Donnez la valeur de  $\Delta E$  pour  $\theta = 90^\circ$ . Conclure quant à la planéité du butadiène.
  - viii. Définissez et évaluez enfin l'énergie de résonance.
- (f) Revenons sur la forme des OM. Pourriez-vous donner la forme qualitative des OM du butadiène ?
- (g) Vous constatez que les OM de valence (haute occupée et basse vacante) sont majoritairement développées sur les atomes extrêmes. Quelles conclusions pouvez-vous en tirer ?

## 6. Etude des complexes de métaux de transition octaédriques $ML_6$

- (a) Représentez un tel complexe  $ML_6$  et choisissez un repère de telle sorte que les axes passent par les liaisons  $M - L$ .
- (b) On se limitera dans un premier temps aux liaisons  $\sigma$  en considérant que chaque ligand porte une orbitale de type  $s$ .
- i. Représentez les cinq orbitales  $3d$  dans le système d'axes choisi.
  - ii. Classez les orbitales par symétrie en utilisant les plans  $xy$ ,  $xz$  et  $yz$ .

- iii. Formez les combinaisons linéaires de symétrie adaptée à partir des orbitales  $s$ .
- iv. Retrouvez sur le diagramme l'éclatement octaédrique  $t_{2g} - e_g$ .
- (c) Imaginons à présent une déformation le long de l'axe  $z$  consistant à éloigner (ou à rapprocher) deux ligands, tout en préservant le centre d'inversion de la molécule. Comment évolue le diagramme d'orbitales moléculaires ?
- (d) Considérons un ion  $\text{Fe}^{2+}$ . Sachant que le numéro atomique du fer est  $Z = 26$ , donnez l'occupation des orbitales  $d$  de cet ion.
- (e) Cet ion est placé dans un champ de ligands  $\sigma$ . Effectuez le remplissage électronique. En notant  $P$  l'énergie de répulsion électron-électron, et  $\Delta$  l'éclatement  $t_{2g} - e_g$ , donnez une condition (même approximative) pour que le système présente une multiplicité de spin maximale, soit quatre électrons célibataires et  $S = 2$  (on parle d'état quintuplet).
- (f) Complétez le diagramme d'orbitales moléculaires en incluant les orbitales  $4s$  et  $4p$  du centre métallique.