

Méthode des fragments (1)

1. Méthodologie

Trouver les formes et les énergies relatives des O.M. par une analyse qualitative

1) On décompose par l'esprit une molécule « complexe » en deux parties plus simples dont les O.M. sont connues.

2) On reconstitue alors les O.M. de la molécule entière en faisant interagir les orbitales des deux sous-systèmes.

On utilise les O.A. de valence seulement !

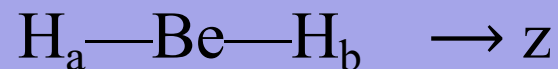
Les O.M. seront construites en faisant interagir les orbitales de fragment dont le **recouvrement** est différent de zéro, c'est à dire **des orbitales qui ont les mêmes propriétés de symétrie.**

Méthode des fragments (2)

2. Cas des molécules linéaires AH₂ : exemple BeH₂



VSEPR : BeH₂ est de type AX₂ :
molécule linéaire (axe z)

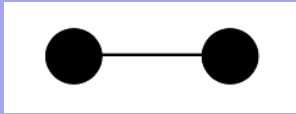


2 fragments : Be en interaction avec H₂

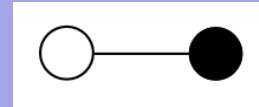
- le fragment H_a — H_b qui porte les orbitales σ_{H₂} (liante)
et σ*_{H₂} (antiliante)

- l'atome central Be pour lequel on ne retient que les O.A.
de valence 2s, 2p_x, 2p_y, 2p_z

Méthode des fragments (3)



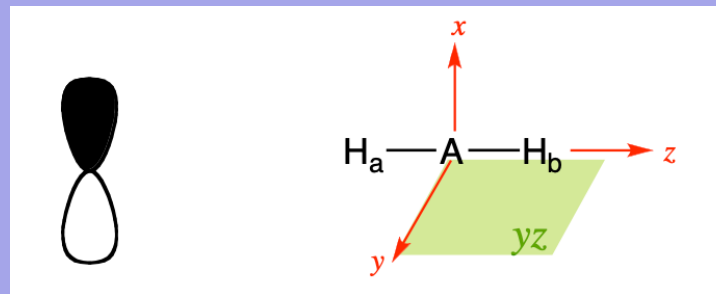
σ_{H_2} (liante)



$\sigma_{H_2}^*$ (antiliante)

Cas des orbitales p

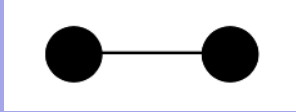
orbitale p_x



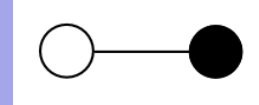
- orbitale antisymétrique par rapport au plan nodal yz
- les orbitales σ_{H_2} et $\sigma_{H_2}^*$ sont symétriques par rapport à ce plan

recouvrements
nuls

Méthode des fragments (4)



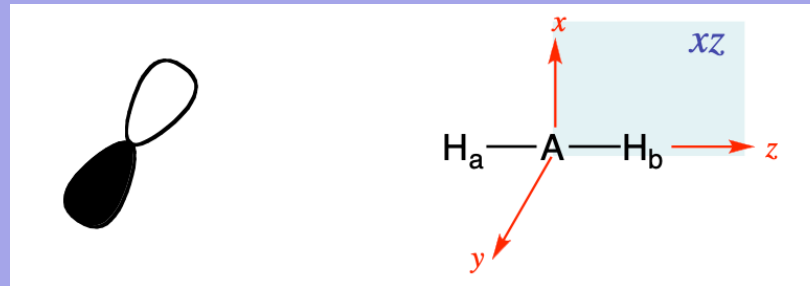
σ_{H_2} (liante)



$\sigma^*_{\text{H}_2}$ (antiliante)

Cas des orbitales p

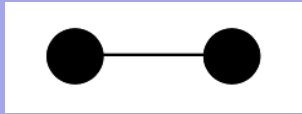
orbitale p_y



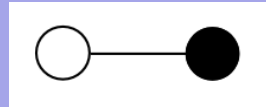
- orbitale antisymétrique par rapport au plan nodal xz
- les orbitales σ_{H_2} et $\sigma^*_{\text{H}_2}$ sont symétriques par rapport à ce plan

recouvrements
nuls

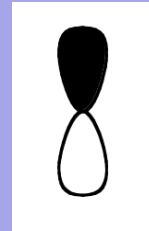
Méthode des fragments (5)



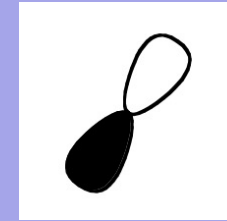
σ_{H_2} (liante)



$\sigma^*_{H_2}$ (antiliante)



p_x

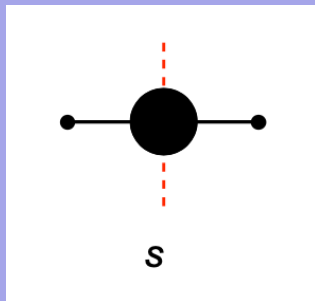


p_y

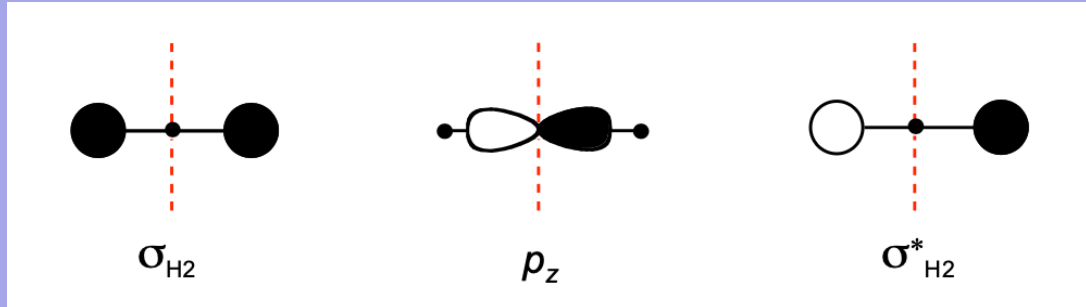
à noter : le recouvrement entre une orbitale p et une orbitale s centrée dans le plan nodal de l'orbitale p est nul.

orbitale p_z

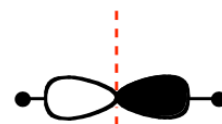
on regarde ce qui se passe par rapport au plan nodal xy



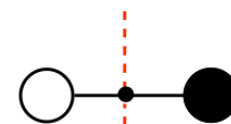
s



σ_{H_2}



p_z



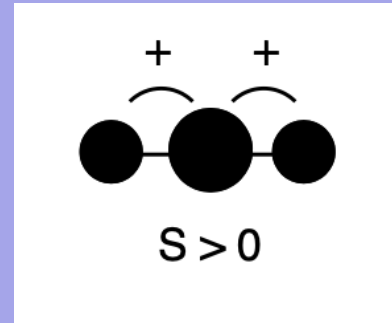
$\sigma^*_{H_2}$

- p_z et $\sigma^*_{H_2}$ sont antisymétriques par rapport au plan xy
- s et σ_{H_2} sont symétriques par rapport au plan xy

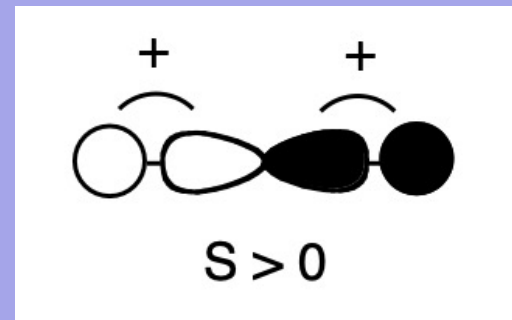
\Rightarrow il n'y aura pas d'interaction entre s et $\sigma^*_{H_2}$ ni entre p_z et σ_{H_2}

Méthode des fragments (6)

recouvrement entre s et σ_{H_2}



recouvrement entre p_z et $\sigma^*_{\text{H}_2}$

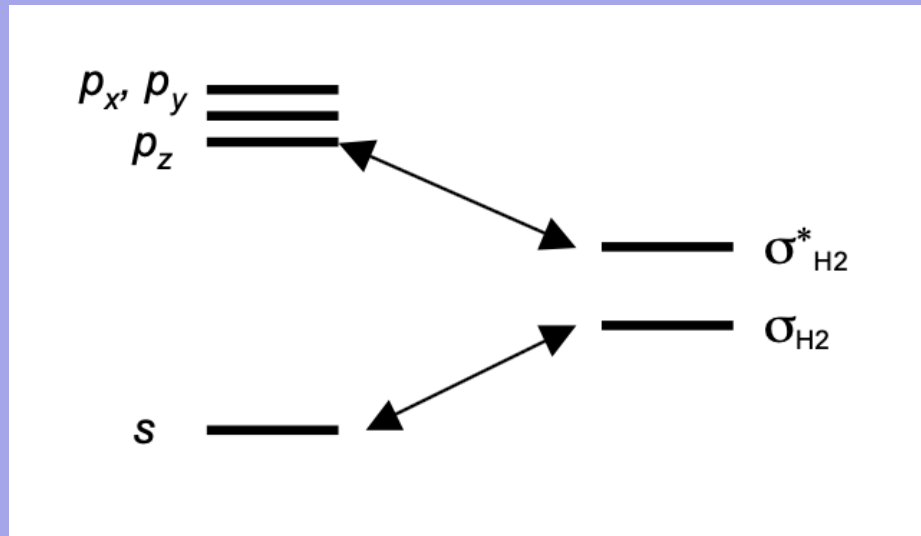


La construction des O.M. de la molécule BeH_2 (et plus généralement d'une molécule AH_2) se résume donc à un problème de 2 interactions à 2 orbitales:

$\left\{ \begin{array}{l} s \text{ et } \sigma_{\text{H}_2} \text{ d'une part} \\ p_z \text{ et } \sigma^*_{\text{H}_2} \text{ d'autre part} \end{array} \right.$

Méthode des fragments (7)

Schéma d'interaction

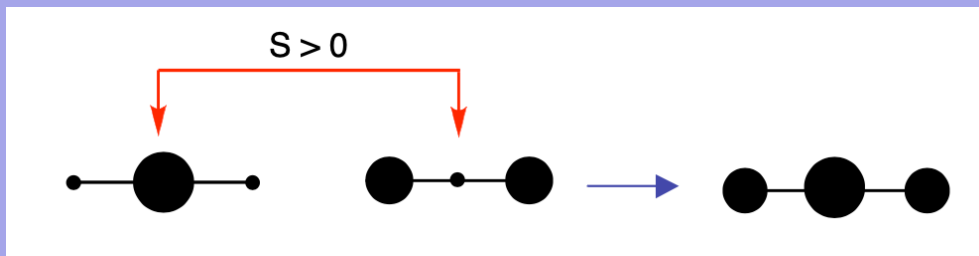


valable pour toute molécule AH₂ linéaire (la position relative des niveaux d'énergie des orbitales de fragment dépend de la nature de l'atome A)

Méthode des fragments (8)

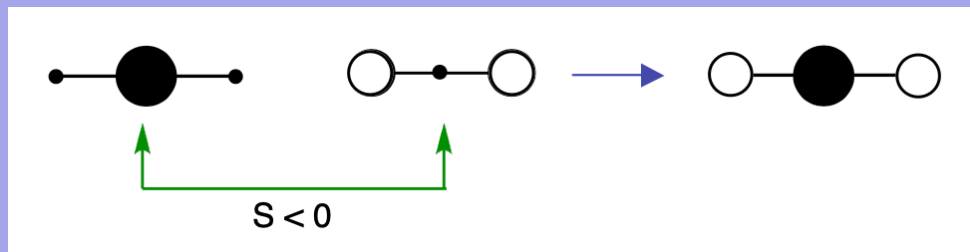
s et σ_{H_2}

orbitale liante



σ_{g} {
- inchangée par toute rotation autour de z (σ)
- symétrique par rapport à i (g)

orbitale antiliante

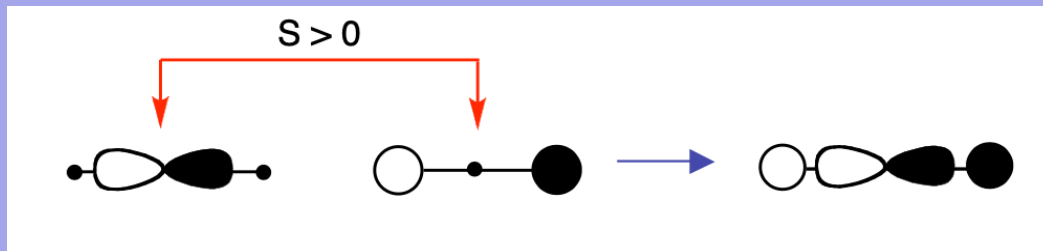


σ_{g}^{*} {
plan nodal perpendiculaire à l'axe z
situé entre les noyaux (*)

Méthode des fragments (9)

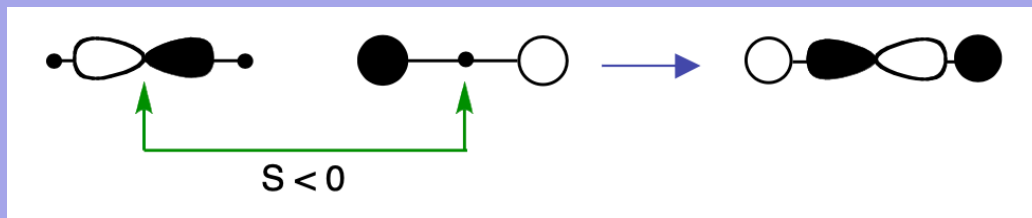
p_z et $\sigma_{H_2}^*$

orbitale liante



σ_u } antisymétrique par rapport à i (u)

orbitale antiliante

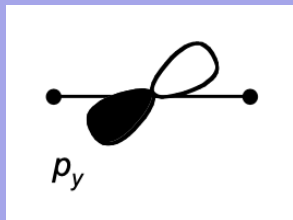
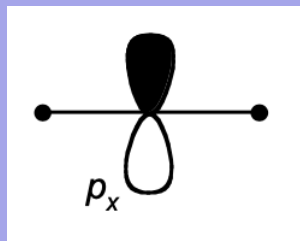


σ_u^*

Méthode des fragments (10)

p_x et p_y

orbitales non liantes



π_u

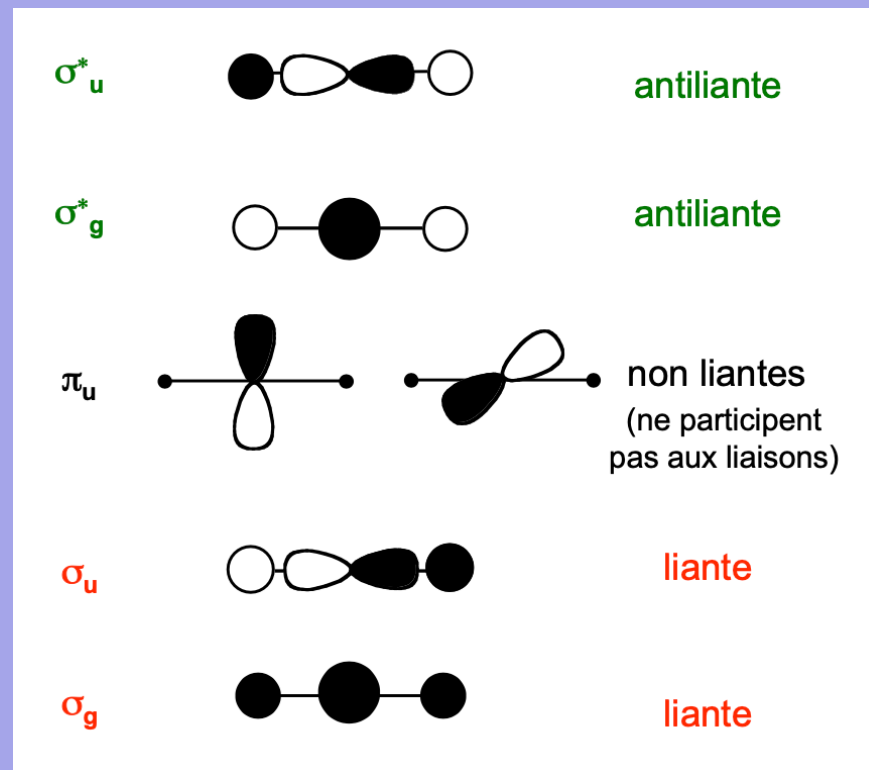
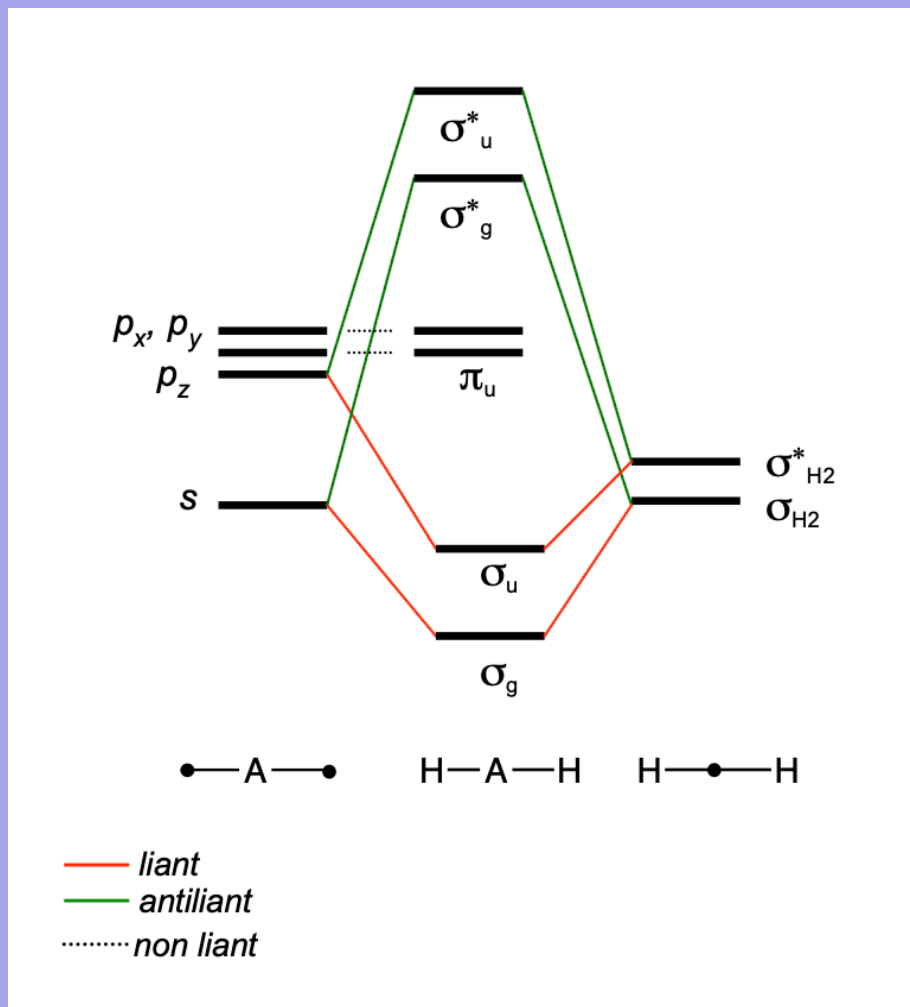
- change de signe dans une rotation de 180° autour de z (π)
- antisymétrique par rapport à i (u)

Méthode des fragments (11)

Diagramme d'interaction

- dans les molécules AH_2 linéaires, les 2 atomes d'hydrogène sont très éloignés :
 - les recouvrements entre les O.A. $1s_H$ seront faibles
 - les énergies de σ_{H_2} et de $\sigma^*_{H_2}$ sont voisines et proches de celle d'une O.A. $1s_H$
- les niveaux énergétiques des O.A. s et p dépendent de l'atome A (+ l'atome est électronégatif, + ses O.A. de valence sont profondes)

Méthode des fragments (12)



Méthode des fragments (13)

3. Règles d'interaction de trois orbitales

- Pour la plupart des molécules, la construction des O.M. nécessite de considérer plus d'interactions qu'uniquement des interactions à 2 orbitales.
- Le plus souvent, on est obligé de considérer qu'une orbitale de fragment peut interagir avec plusieurs orbitales de même symétrie sur l'autre fragment.

⇒ {
- cela devient difficile à traiter même qualitativement
- utilisation de programmes appropriés pour faire ces calculs

Méthode des fragments (14)

- Il est cependant encore relativement simple d'étudier des systèmes dans lesquels la fragmentation fait apparaître des interactions mettant en jeu trois orbitales :
 - une sur le premier fragment
 - deux sur l'autre fragment
- cas des molécules AH et AH₂ coudées

Méthode des fragments (15)

Application

Soit le fragment 1 avec une orbitale χ_1 .

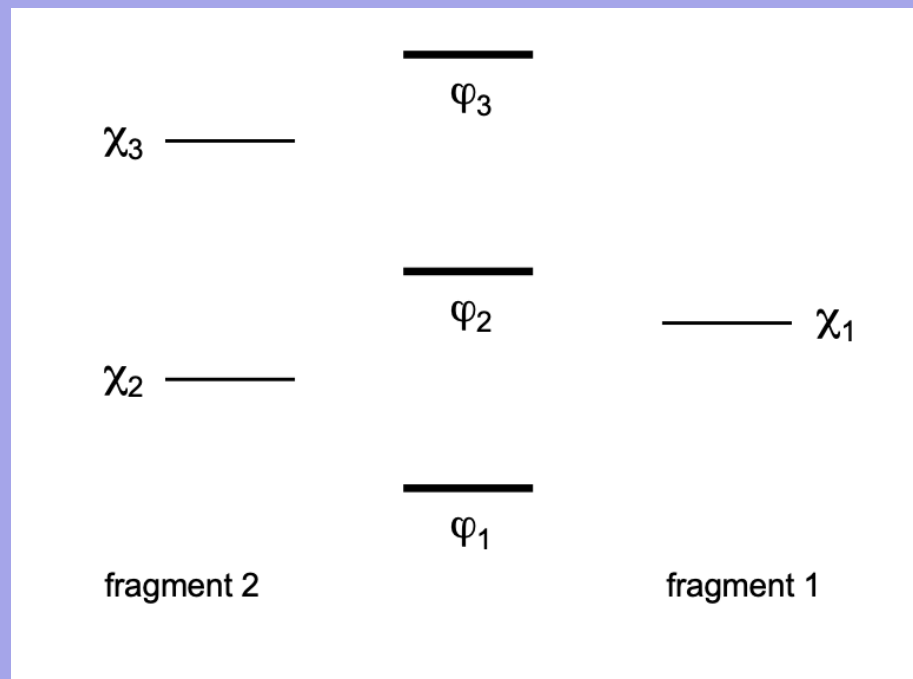
Soit le fragment 2 avec deux orbitales χ_2 et χ_3 .

Hypothèses :

- χ_1 peut interagir avec χ_2 et χ_3
→ les recouvrements χ_1/χ_2 et χ_1/χ_3 sont différents de 0.
- Les orbitales χ_2 et χ_3 sont orthogonales ($S=0$) puisqu'elles sont situées sur le même fragment.

Méthode des fragments (16)

3 orbitales qui interagissent \rightarrow formation de 3 O.M.



Méthode des fragments (17)

Règles pour la construction des O.M.

$$\varphi_i = \lambda_i \chi_1 + \mu_i \chi_2 + \gamma_i \chi_3 \quad (i = 1, 2, 3)$$

- Chaque O.M. est caractérisée par son énergie, les valeurs absolues et les signes relatifs des coefficients λ_i , μ_i , γ_i .
- Il est difficile de donner des règles simples concernant les valeurs absolues des coefficients (dépendent entre autre de la position relative des trois orbitales de fragment).
- Il est possible de préciser le signe relatif de ces coefficients et de donner des indications sur les niveaux d'énergie des O.M. par rapport à ceux des orbitales de fragment de départ.

Méthode des fragments (18)

a) Signe des coefficients

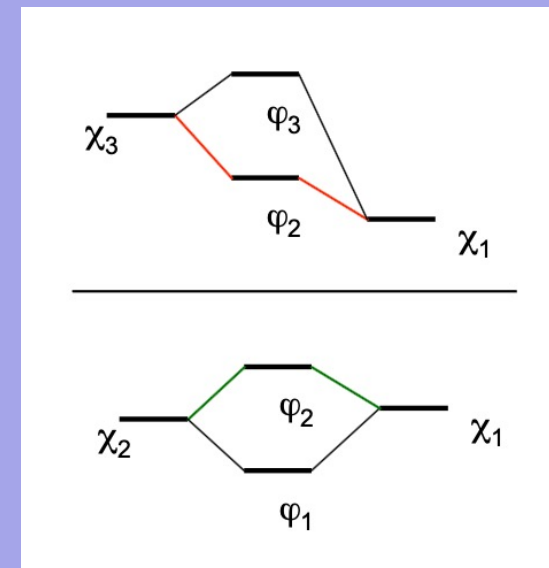
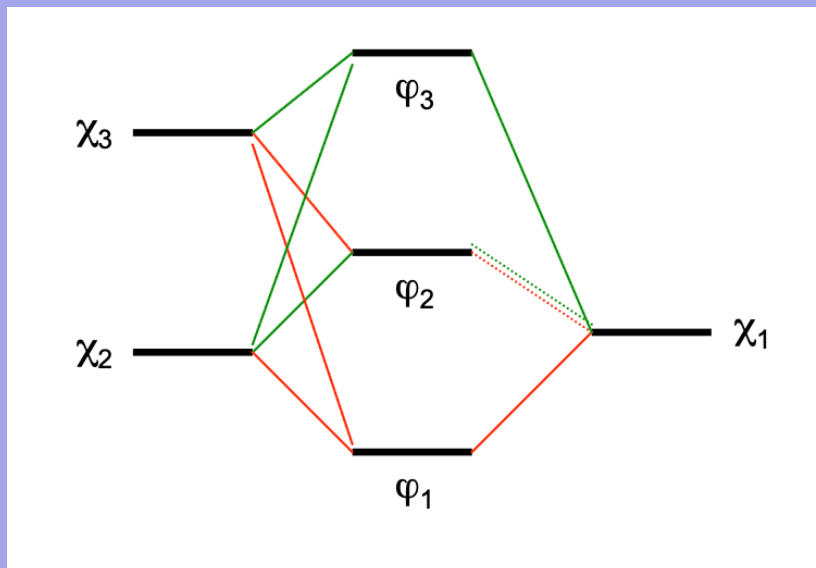
- Dans l'O.M. la plus basse φ_1 , les interactions entre χ_1 et χ_2 et entre χ_1 et χ_3 sont liantes.
- Dans l'O.M. la plus haute φ_3 , les interactions entre χ_1 et χ_2 et entre χ_1 et χ_3 sont antiliantes.
- Dans l'O.M. d'énergie intermédiaire φ_2 , il y a une interaction liante entre χ_1 et χ_3 et une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 .

Méthode des fragments (19)

Explication pour φ_2 :

lorsque l'énergie de χ_1 est intermédiaire entre celles de χ_2 et de χ_3 :

- en l'absence de χ_3 , φ_2 serait une combinaison antiliante de χ_1 et de χ_2 ;
- en l'absence de χ_2 , φ_2 serait une combinaison liante de χ_1 et de χ_3 ;
- en présence de χ_2 et de χ_3 , les deux effets s'additionnent.



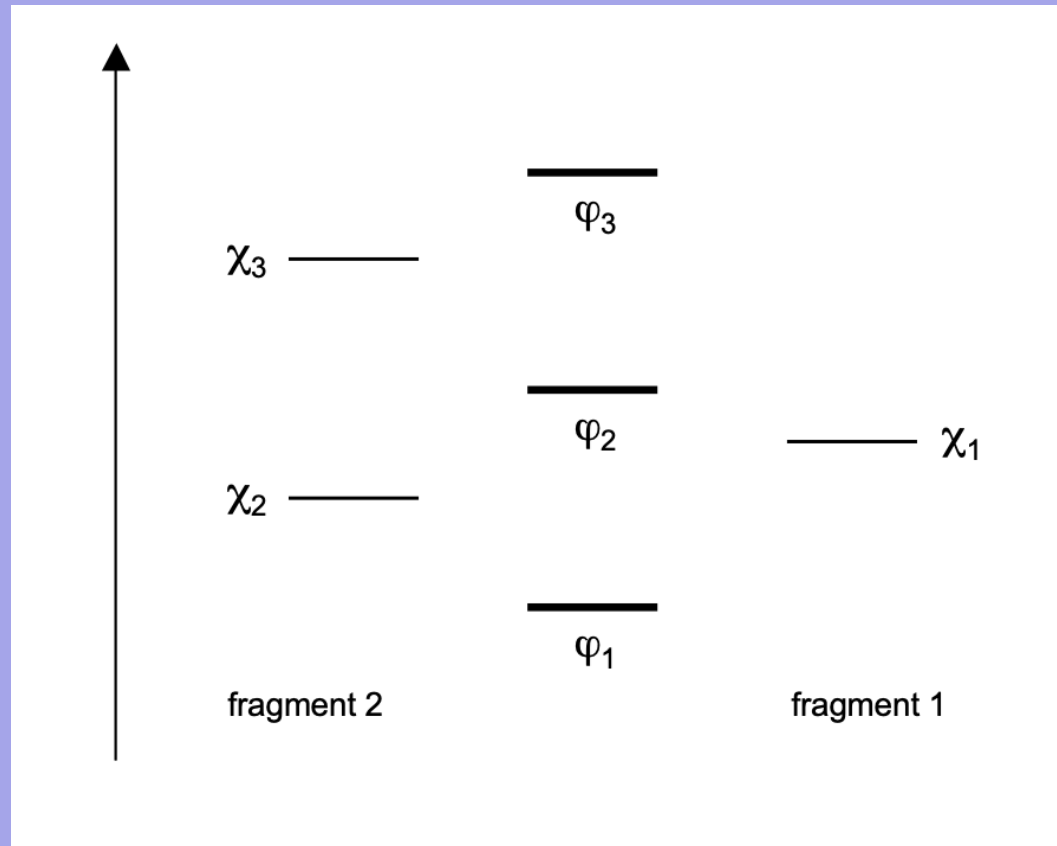
Méthode des fragments (20)

b) Niveaux d'énergie

Les niveaux d'énergie des O.M. φ_i sont directement reliés à la nature liante ou antiliante des interactions entre les orbitales χ_1 , χ_2 et χ_3 pour chacune d'elles.

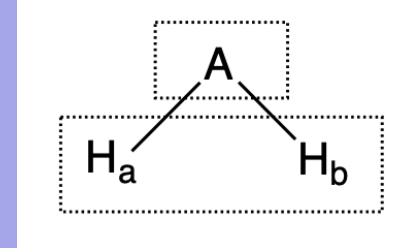
- L'énergie de φ_1 est plus basse que celle de la plus basse des orbitales de départ (χ_2) car toutes les interactions sont liantes.
- L'énergie de φ_3 est supérieure à celle de l'orbitale de départ la plus haute (χ_3) car toutes les interactions sont antiliantes.
- L'énergie de φ_2 peut être supérieure, inférieure ou voisine de celle de l'orbitale de départ intermédiaire (χ_1) selon la force relative des interactions liante ou antiliante.

Méthode des fragments (21)



Méthode des fragments (22)

4. Molécules AH_2 coudées



- décomposées en 2 fragments: - l'atome central A
- les deux atomes d'hydrogène

- orbitales associées au fragment $H_a \dots H_b$:
 σ_{H_2} (liante) et $\sigma^*_{H_2}$ (antiliante)



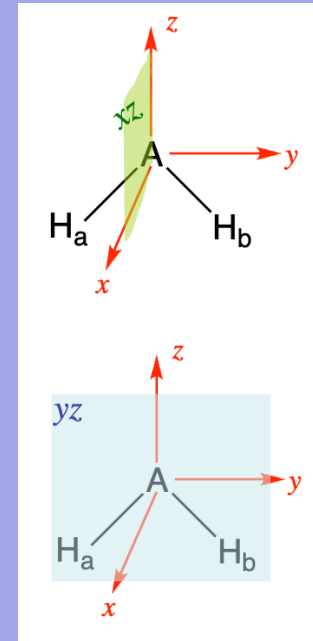
- orbitales associées au fragment A : orbitales de valence de l'atome A (s, p_x, p_y, p_z)

Méthode des fragments (23)

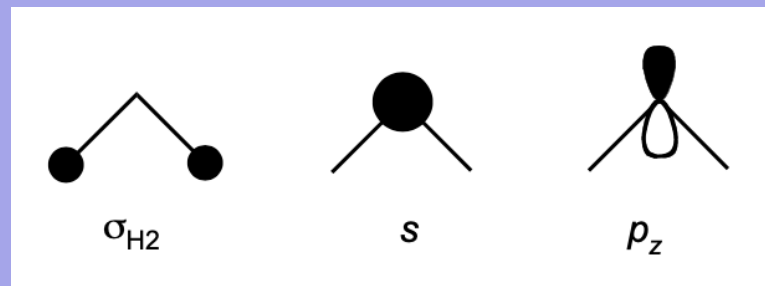
Symétrie des orbitales de fragment

AH₂ coudée : 3 éléments de symétrie

- symétrie par rapport au plan xz
- symétrie par rapport au plan yz
- Rotation de 180° autour de l'axe z

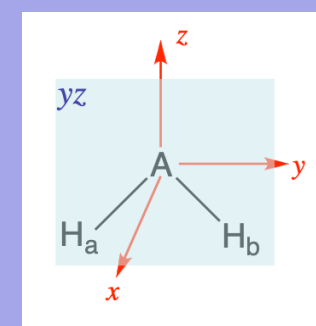
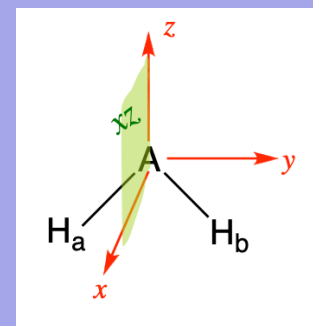
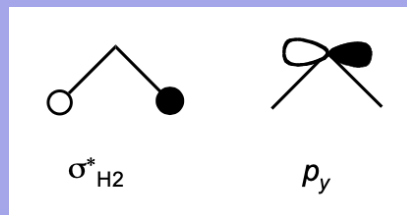


- σ_{H_2} , s et p_z sont symétriques / aux 3 éléments (SSS)



Méthode des fragments (24)

- $\sigma^*_{H_2}$ et p_y :



- antisymétriques au plan xz
- symétriques par rapport au plan moléculaire yz
- antisymétriques / à l'axe z

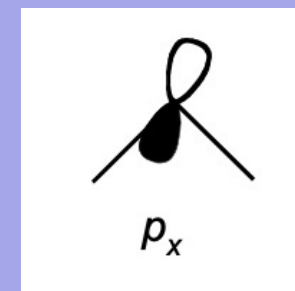
(ASA)

- p_x est symétrique / au plan xz

antisymétrique par rapport au plan
moléculaire yz

antisymétrique / à l'axe z

(SAA)



Méthode des fragments (25)

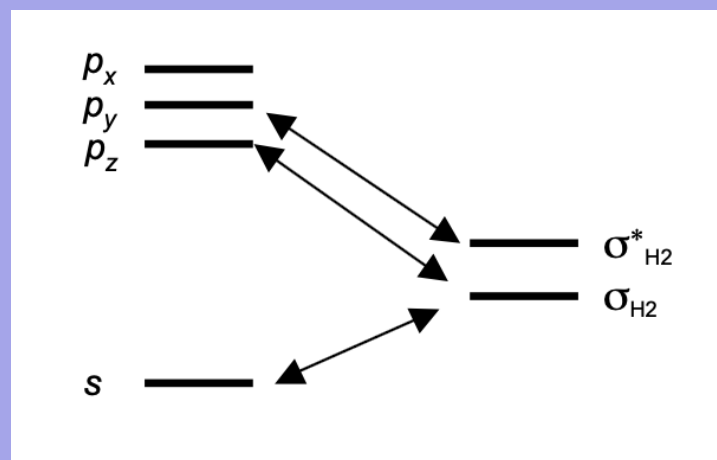
σ_{H_2} , s et p_z : SSS

$\sigma_{\text{H}_2}^*$ et p_y : ASA

p_x : SAA

3 interactions possibles:
(sur la base de critères de symétrie)

- interaction entre σ_{H_2} et s
- interaction entre σ_{H_2} et p_z
- interaction entre $\sigma_{\text{H}_2}^*$ et p_y



L'orbitale p_x ne peut pas interagir avec les orbitales du fragment $\text{H}_a \dots \text{H}_b$ car elle n'a pas les mêmes propriétés de symétries

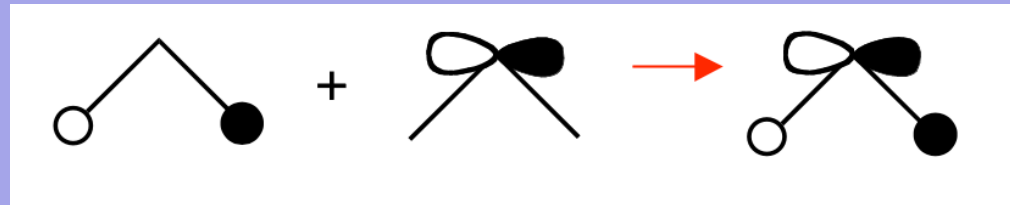
→ orbitale non liante

Méthode des fragments (26)

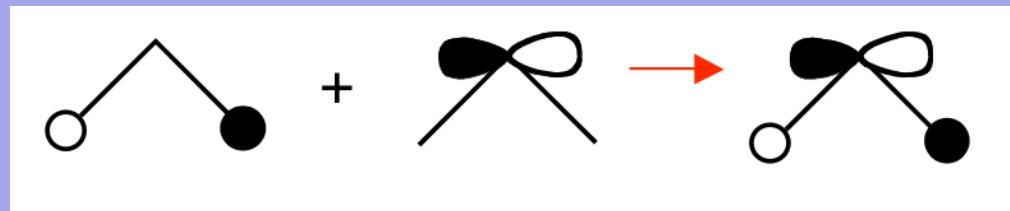
Exemple : H₂O

Interactions entre $\sigma^*_{\text{H}_2}$ et $2p_y$

orbitale liante ($1b_2$)



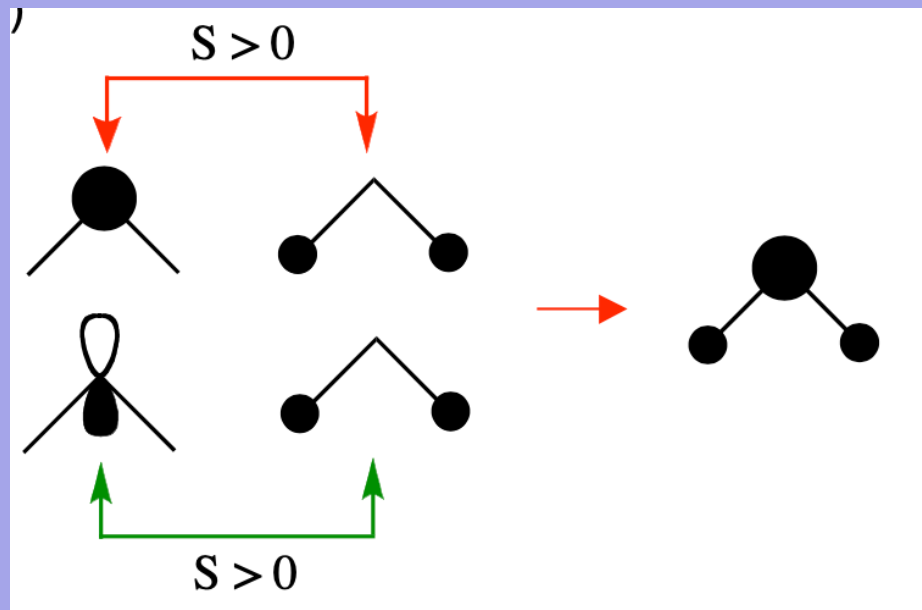
orbitale antiliante ($2b_2$)



Méthode des fragments (27)

Interactions entre σ_{H_2} , $2s$ et $2p_z$

orbitale liante ($1a_1$)

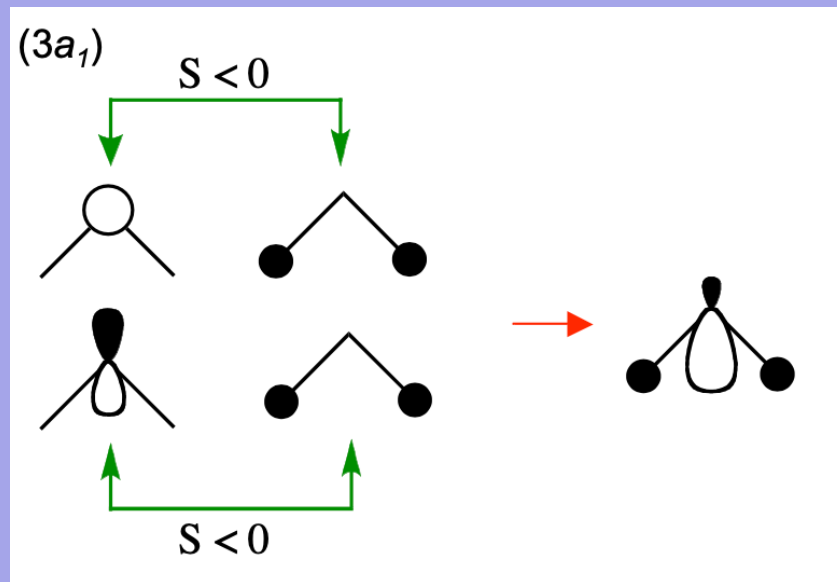


Les calculs montrent que le coefficient de $2p_z$ est beaucoup plus petit que celui de $2s$. On le néglige dans la représentation de l'orbitale.

Méthode des fragments (28)

Interactions entre σ_{H_2} , $2s$ et $2p_z$

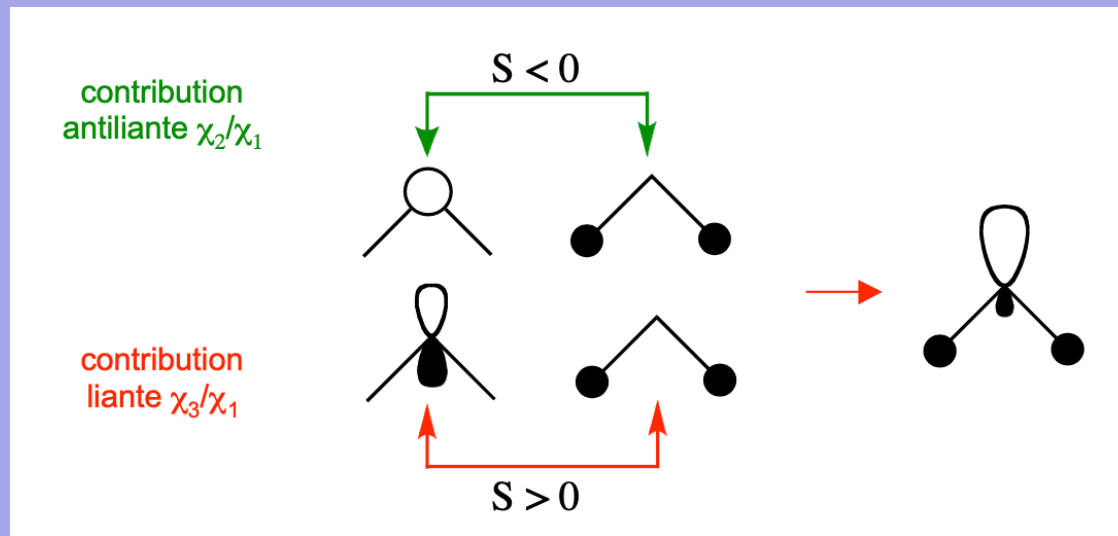
orbitale antiliante ($3a_1$)



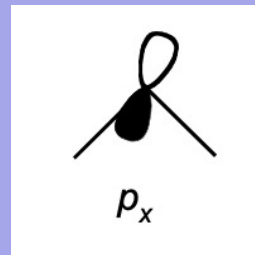
Méthode des fragments (29)

Interactions entre σ_{H_2} , $2s$ et $2p_z$

orbitale intermédiaire, essentiellement non liante ($2a_1$)

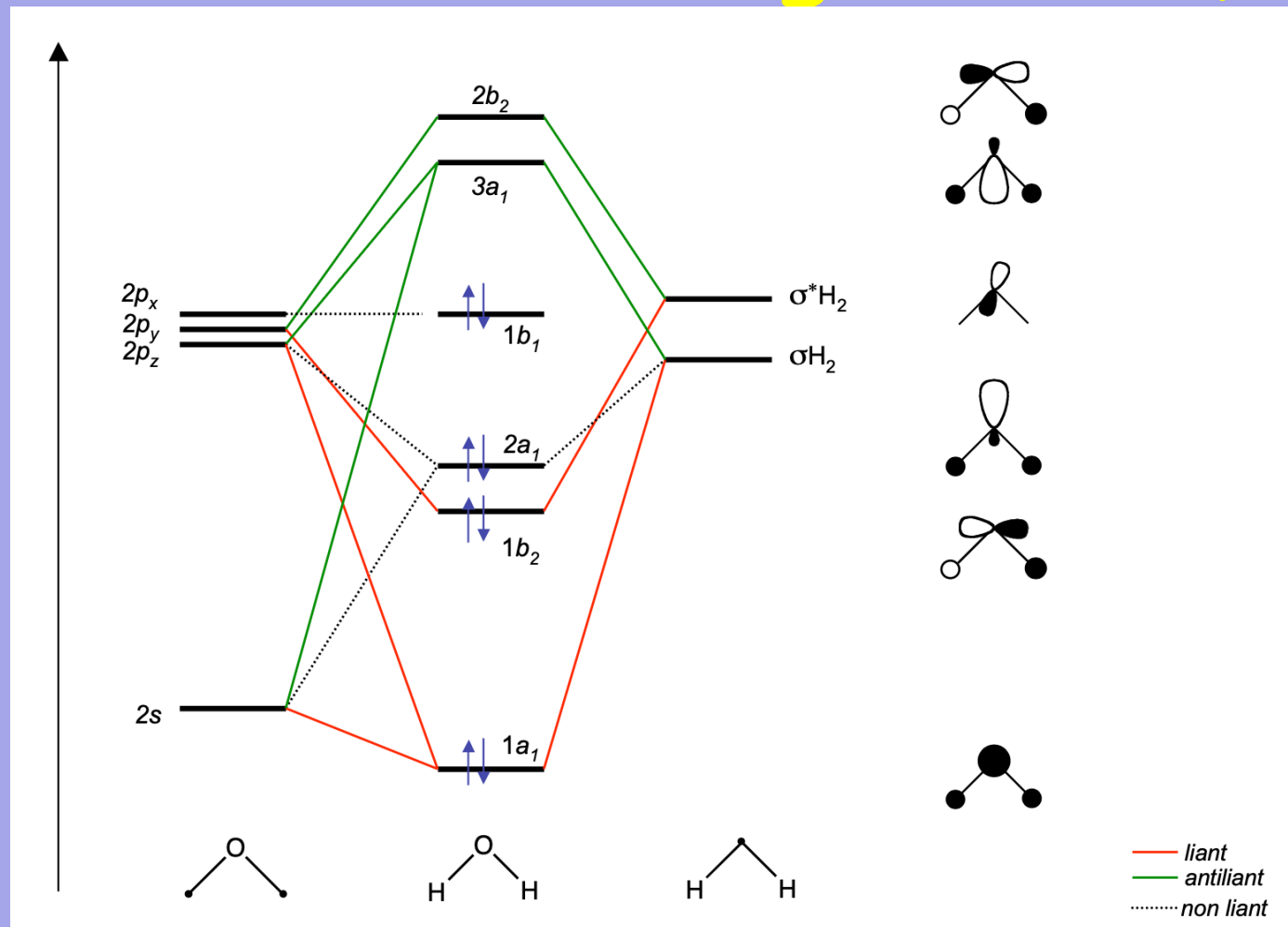


Orbitale $2p_x \rightarrow 1b_1$



(non liante, localisée sur O)

Méthode des fragments (30)



Structure électronique de l'eau: $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2 (1b_1)^2$
 Les niveaux énergétiques sont fournis par spectroscopie photoélectronique.

Méthode des fragments (31)

Remarques :

- il n'est pas possible de faire correspondre une O.M. particulière à l'une des liaisons O-H puisque les O.M. sont délocalisées sur toute la molécule.
- c'est l'ensemble des 2 O.M. $1a_1$ et $1b_2$ qui représente les 2 liaisons O-H.
- les électrons des 2 paires libres de l'oxygène se trouvent dans les O.M. $2a_1$ et $1b_1$ ($2a_1$ est essentiellement non liante car développée vers l'extérieur de la molécule; $1b_1$ est non liante).

Méthode des fragments (32)

Remarques :

- la théorie des O.M. montre que les 2 paires libres sur O ne sont pas équivalentes d'un point de vue énergétique ($2a_1$ et $1b_1$).

Ces résultats sont confirmés par spectroscopie photoélectronique.

Les 2 premières énergies d'ionisation de l'eau (pour arracher 1 électron sur chaque paire libre) diffèrent de 2,1 eV.

→ les 2 paires libres de l'eau ne sont pas équivalentes.

Méthode des fragments (33)

5. Molécules contenant plus d'un atome lourd : exemple l'éthane

Éthane = 2 fragments CH_3

Diagramme moléculaire de l'éthane à partir des orbitales des fragments

