

Chapitre VI

Molécules de type AH_n

1. Méthode d'étude

1.1. Méthode des fragments

Les molécules AH_n sont constituées d'un *atome central* A, dont les orbitales de valence sont s et p (en pratique dans la suite souvent $2s$ et $2p$) et d'un *groupe* de n atomes d'hydrogène. Par *atome central*, on entend un atome situé sur tous les éléments de symétrie de la molécule. C'est le cas de nombreuses petites molécules comme H_2O , NH_3 , BH_3 , CH_4 etc. L'espace orbitalaire a comme base les 4 OA de A et n OA $1s$ des hydrogènes. Nous construirons le diagramme orbitalaire de ces molécules comme résultant de l'interaction de deux *fragments* : A et H_n .

1.2. Atome central (fragment A)

Cet atome est par hypothèse transformé en lui même dans toutes les opérations de symétrie du groupe. Les 4 OA de A appartiennent à une RI de la molécule. Nous avons pu constater au chapitre précédent lors de l'étude du modèle H_2O que l'orbitale $2s$ était totalement symétrique

(A₁), et que p_x , p_y et p_z avaient la même symétrie que x , y , et z . Ces résultats sont généralisables.

L'orbitale $2s$, de symétrie sphérique est toujours totalement symétrique : elle appartient à la RI présentant la *valeur 1 dans toutes les colonnes* de la table de caractères.

Les orbitales $2p$ appartiennent à la même RI que x , y et z respectivement qui sera lue directement dans la table. Ce résultat est intuitif, chaque orbitale étant orientée selon chaque axe, mais peut être montré si on se rappelle que ces OA s'écrivent (chap. II, § 2), à un facteur constant près :

$$R(r) x/r$$

$$R(r) y/r$$

$$R(r) z/r$$

où r est le module du rayon vecteur en coordonnées sphériques, grandeur essentiellement positive, invariante dans toutes les opérations de symétrie.

Si l'orbitale s et une orbitale p sont de même symétrie, il y aura hybridation. On pourra, comme on l'a vu au chapitre IV (§ 7, fig. 14 et 15), effectuer cette hybridation a priori en remplaçant ces deux OA par les combinaisons $s \pm p$.

1.3. Groupe (ou fragment) H_n

L'ensemble des OA des hydrogènes n'est pas en général la base d'une RI, comme nous l'avons vu pour H₂O. Il sera donc nécessaire de décomposer cette RR en RI, ce qui nécessite le calcul des caractères χ_{Rk} de la matrice de transformation associée à chaque opération (ou classe) k . Dans ce cas, une « recette » permet d'effectuer ce calcul très rapidement. En effet, si on fait subir à une molécule AH_n une opération de symétrie, un atome d'hydrogène quelconque i :

- soit n'est pas déplacé : son OA $1s_i$ est changée en elle même ($1s'_i = 1s_i$) et la matrice de la transformation présente un 1 en position (i,i) de la diagonale principale

$$\begin{pmatrix} \dots \\ 1s'_i \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X & & & \\ 0 & 1 & 0 & 0 \\ & & X & \\ & & & X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dots \\ 1s_i \\ \dots \end{pmatrix}$$

- soit est déplacé en prenant la place d'un atome j : son OA est changée en celle de j ($1s'_i = 1s_j$) et la matrice de la transformation présente un 1 en position (i, j) hors de la diagonale principale et un zéro sur celle-ci en position (i, i) .

$$\begin{pmatrix} \dots \\ 1s'_i \\ \dots \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} X & & & \\ 0 & 0 & 1 & 0 \\ & & X & \\ & & & X \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \dots \\ 1s_i \\ \dots \\ 1s_j \end{pmatrix}$$

La trace de l'opérateur est donc égale au nombre des atomes d'hydrogène non déplacés dans l'opération.

On appliquera ensuite la formule de décomposition pour déterminer toutes les RI du groupe H_n . Grâce à la formule de projection, on pourra déterminer ensuite les orbitales de groupe *adaptées à la symétrie* ou plus simplement *orbitales de symétrie*.

Alors, les OA de l'atome central se combineront avec les orbitales de même symétrie du groupe pour donner un nombre égal d'OM.

Remarque

Par convention, la symétrie des OA et des OM est notée avec des minuscules a, b, e et t au lieu de A, B, E et T, ces dernières étant réservées à la symétrie des *états*, c'est à dire de la fonction totale (multiélectronique), produit antisymétrisé des OM occupées.

2. Molécules AH₂

2.1. Molécules AH₂ angulaires

Le prototype en est H₂O (Fig. 1), dont les propriétés de symétrie ont été analysées au chapitre précédent. Les OA s et p_z de l'atome central ont la même symétrie a_1 et sont hybridées ; elles interagissent avec le groupe a_1 des hydrogènes, mais on peut considérer comme pratiquement négligeable le recouvrement avec celle des hybrides qui « pointe » en direction opposée, du

côté des $z < 0$. Cette dernière hybride sera donc quasi non liante, n_{sp} . L'autre hybride se recouvre fortement avec les hydrogènes pour donner un couple liant σ_z – antiliant σ_z^* .

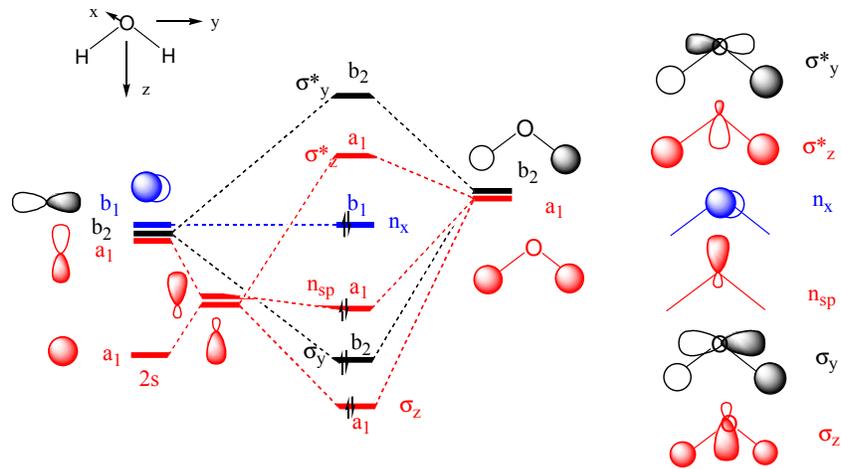


Fig. 1. Diagramme orbitalaire de H₂O.

L'orbitale p_y se recouvre avec l'orbitale de groupe de H₂ de même symétrie b_2 donnant le couple $\sigma_y - \sigma_y^*$. Enfin, l'orbitale p_x , seule de sa symétrie donne une OM non liante identique à l'OA.

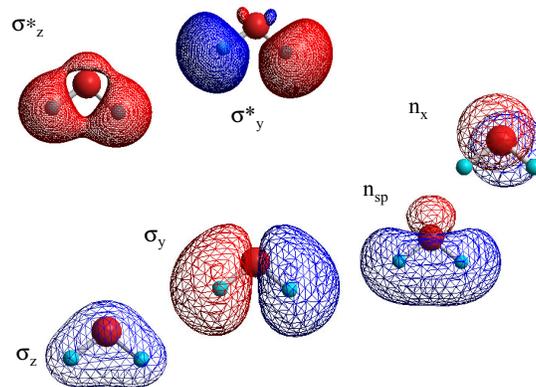


Fig. 2. OM calculées (isodensités) de H₂O.

Les orbitales calculées, sous forme d'isodensités, sont présentées en Fig. 2. Elles mettent en évidence l'effet d'électronégativité étudié en IV.5.1. : les orbitales liantes sont principalement localisées sur l'atome le plus électronégatif (O), tandis que les antiliantes le sont sur les atomes les moins électronégatifs (H).

Les 8 électrons de valence se placent dans les 4 OM de plus basse énergie à l'état fondamental. Il y a donc 4 électrons liants correspondant aux deux liaisons O-H et 4 électrons non liants correspondant aux deux « paires libre » de la représentation de Lewis.

1.3. Molécules AH₂ linéaires

Le prototype de ces molécules est BeH₂. Elle possède la symétrie D_{∞h}, mais sa simplicité pourra nous éviter un combat rapproché avec ce groupe infini, dont la nomenclature n'utilise pas les symboles A, B, E et T dont nous avons parlé auparavant.

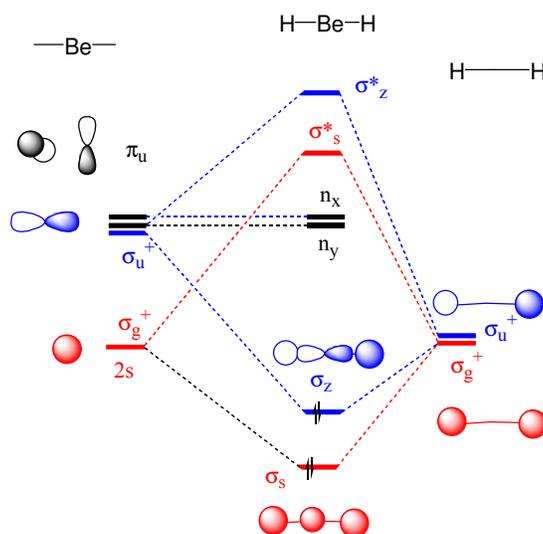


Fig. 3. Diagramme orbitalaire de BeH₂.

On lit cependant dans sa table de caractère que l'orbitale 2s, totalement symétrique est de symétrie σ_g⁺ et que les orbitales p se décomposent en un couple dégénéré π_u (p_x et p_y) et une AO σ_u⁺ (p_z) (Fig. 3). (L'axe moléculaire dans ce groupe est, par convention, z). Il est clair que les orbitales de groupe de H₂ sont les mêmes que dans H₂O, dont l'une est σ_g⁺ (totalement symétrique) et l'autre a la même symétrie que l'orbitale p_z σ_u⁺. D'où le diagramme de la figure 3. Il n'y a pas d'hybridation, et il y a deux OM non liantes notées n_x et n_y. Il y a 4 électrons de valence (Be : 2s²), occupant les deux OM liantes.

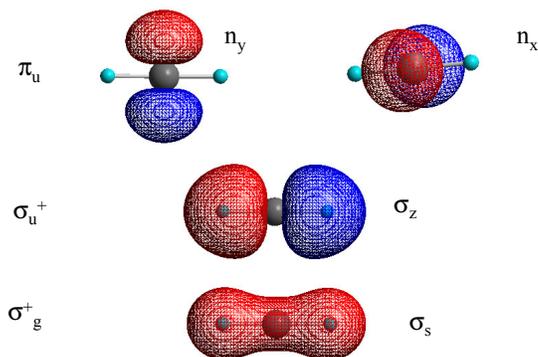


Fig. 4. OM calculées (isodensités) de MgH_2 .

La figure 4 présente les isodensités calculées de la molécule MgH_2 ($Mg : 3s^2$), homologue de BeH_2 . Cette fois, c'est l'hydrogène le plus électronégatif, d'où la localisation prédominante sur ces atomes des OM liantes.

1.4. Géométrie des molécules AH_2

Pourquoi certaines molécules AH_2 sont angulaires et d'autres linéaires ? La règle est simple : une molécule adopte l'énergie qui minimise son énergie *totale*. Ceci implique l'énergie de répulsion des noyaux, l'énergie d'attraction électrons-noyaux et l'énergie de répulsion des électrons¹. La méthode VSEPR, en ne considérant que les énergies de répulsion électronique rend pourtant compte, dans la plupart des cas, de la géométrie moléculaire. Il s'agit donc d'un miracle qui reste jusqu'à présent l'une des rares preuves indiscutables de l'existence de Dieu². Que peut nous dire à ce sujet la méthode des orbitales moléculaires ? Sa réponse se fonde sur le *diagramme de Walsh*.

Un diagramme de Walsh montre l'évolution énergétique des OM d'un système subissant une modification géométrique. Il s'agira en l'occurrence des OM d'une molécule AH_2 en fonction de l'angle HAH. La Figure 5 présente cette évolution lorsque l'angle HAH, partant d'environ 110° tend vers 180° , la molécule restant « légèrement » angulaire, ceci afin de rester en

¹ Nous avons signalé en IV.4.3. que l'énergie cinétique des électrons ne jouait qu'un rôle secondaire dans la liaison chimique.

² Nous n'examinerons pas ici « l'argument ontologique » d'Anselme de Cantorbéry (1033-1109). Voir par exemple E. Gilson, *La philosophie du Moyen Age*, Payot, 1986, pp. 243 et sqq.

symétrie C_{2v} et d'éviter l'ennui d'un changement d'axes dû aux conventions de la théorie des groupes (l'axe z , C_2 dans le groupe C_{2v} se change en x dans $D_{\infty h}$, et réciproquement).

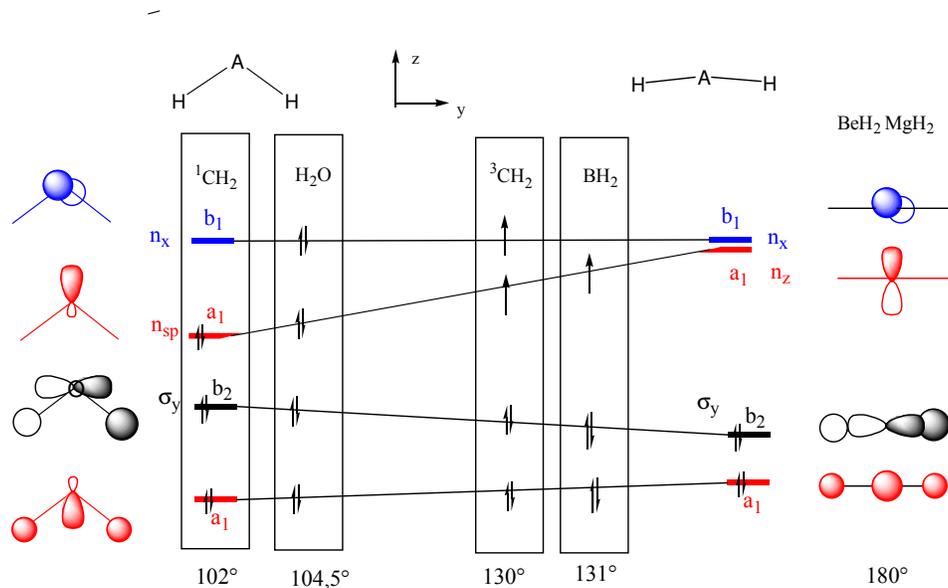


Fig. 5. Diagramme de Walsh pour la déformation angulaire-linéaire d'une molécule AH_2 .

A partir de la molécule angulaire et par ordre croissant d'énergie :

- l'orbitale a_1 est légèrement déstabilisée, mais ne joue pas un rôle primordial (voir plus loin la règle de Walsh) ;
- l'orbitale b_2 est stabilisée : les hydrogènes se rapprochent de l'axe de l'orbitale p_y , et le recouvrement augmente, l'orbitale moléculaire devient plus liante ;
- l'orbitale a_1 (n_{sp}) est déstabilisée : son énergie, intermédiaire entre $2s$ et $2p$ quand elle est hybridée tend vers l'énergie de $2p$ non hybridée ;
- l'orbitale n_x reste non liante et donc d'énergie constante.

La géométrie adoptée par la molécule est celle qui minimise la somme des énergies des électrons présents, en appliquant la *règle de Walsh*.

Règle de Walsh : lorsque les OM subissent des variations énergétiques en sens opposés, c'est l'OM occupée de plus haute énergie (ou plus Haute Occupée, HO) qui régit le comportement du système entier. Ce rôle particulier joué par cette OM est à replacer dans la théorie plus générale de l'approximation frontalière qui sera développée dans un prochain chapitre. On peut cependant dire que les électrons de cette orbitale jouent pour une molécule le rôle des électrons de valence pour un atome.

Molécules BeH₂, MgH₂

La géométrie est linéaire, ce qui stabilise la HO σ_y .

Molécule BH₂

La HO est n_{sp} , mais ne contient qu'un électron. La molécule se coude, mais avec un angle relativement grand : HBH = 131°.

Molécule CH₂

Si la molécule est dans son état singulet, les deux électrons présents dans n_{sp} amènent une forte stabilisation de la forme coudée dont l'angle se ferme jusqu'à 101°. Cependant, pour les grands angles, les OM n_{sp} et n_x deviennent quasi dégénérées, ce qui laisse prévoir que la molécule serait alors plus stable à l'état triplet de configuration $n_{sp}^1 n_x^1$. Comme n_x est insensible à la valeur de l'angle, on prévoit pour celui-ci une valeur très proche de celui de BH₂, ce que confirme l'expérience (130°). L'expérience montre en outre que c'est la forme triplet qui est la plus stable.

Molécule H₂O

Comme n_x est insensible à l'angle, on prévoit une valeur HOH (104,5°) proche de celle de CH₂ singulet.

Avec les diagrammes de Walsh, on rend compte des résultats expérimentaux, sur des approximations pourtant entièrement différentes de celles de la méthode VSEPR. En effet, dans l'énergie des OM calculées par une méthode CLOA de type Hückel généralisé, on considère surtout les interactions noyaux-électrons par l'intermédiaire des termes *negatifs* H_{ii} et H_{ij} . Certes, leur paramétrisation empirique tient compte dans une certaine mesure des répulsions électrons-électrons, mais la *variation* de ce dernier terme au cours du changement de géométrie est entièrement négligé. Y aurait-il ici une seconde preuve de l'existence de Dieu ?

3. Molécules AH_3 .

3.1. Molécules AH_3 pyramidales C_{3v}

Les molécules NH_3 , PH_3 etc. appartiennent à ce type géométrique. Nous rappelons en Fig. 6 les éléments de symétrie du groupe C_{3v} , dont les caractères sont donnés Table 1.

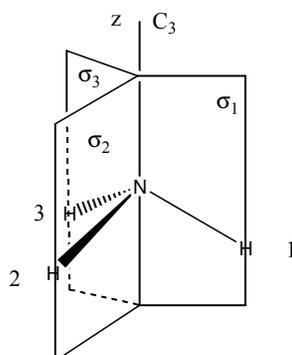


Fig. 6. Eléments de symétrie de NH_3 (groupe C_{3v}).

Nous lisons dans la table les symétries de l'OA $2s$ totalement symétrique a_1 , de p_z , également a_1 et de p_x et p_y , dégénérées, e . Comme dans H_2O , il y a une hybridation $s-p_z$.

C_{3v}	E	$2C_3$	$3\sigma_v$		
A_1	1	1	1	z	$x^2 + y^2, z^2$
A_2	1	1	-1	R_z	
E	2	-1	0	$\begin{pmatrix} x, y \\ R_x, R_y \end{pmatrix}$	$\begin{pmatrix} x^2 - y^2, xy \\ xz, yz \end{pmatrix}$

Table 1. Caractères du groupe C_{3v} .

A l'aide de la Fig. 6, nous établissons aisément les caractères χ_R de la représentation réductible sur la base des OA $1s$ des hydrogènes (cf. § 1.3) :

E	aucun H déplacé	$\chi_R = 3$
C_{3v}	tous les H déplacés	$\chi_R = 0$
σ_v	1 H non déplacé	$\chi_R = 1$

D'où la décomposition en RI, compte tenu que $g = 6$:

$$n(A_1) = 1/6 (1.1.3 + 2.1.0 + 3.1.1) = 1$$

$$n(A_2) = 1/6 (1.1.3 + 2.1.0 + 3.(-1).1) = 0$$

$$n(E) = 1/6 (1.2.3 + 2.1.0 + 3.1.0) = 1$$

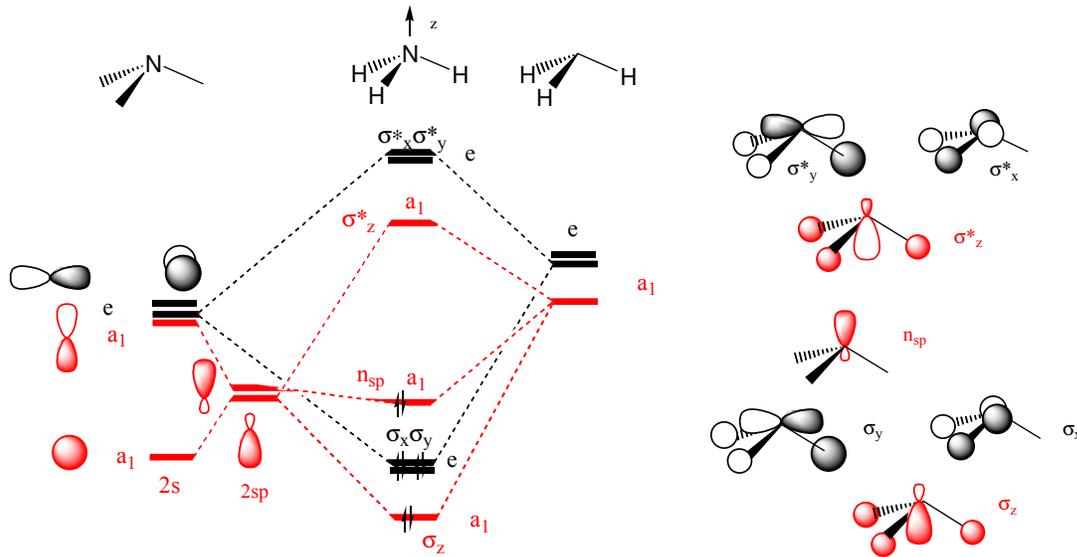


Fig. 7. Diagramme orbitalaire de NH₃. Les orbitales de symétrie de H₃ sont représentées Fig 8.

Les orbitales des hydrogènes se décomposent en une combinaison a₁ et deux combinaisons dégénérées e, ce qui suffit à établir le diagramme orbitalaire (Fig. 7). L'une des hybrides *sp* de N, « pointant » en direction des hydrogènes se recouvre fortement avec leurs orbitales pour former le couple σ_z – σ^{*}_z. L'autre hybride, comme nous l'avons déjà admis à plusieurs reprises, peut être considéré comme quasi non liante. Le couple dégénéré *p_x* et *p_y* (e) se recouvre avec les orbitales du groupe H₃ de même symétrie pour donner deux couples σ_xσ_y – σ^{*}_xσ^{*}_y.

Si nous voulons en outre une représentation graphique de ces OM, il nous faut établir les orbitales du groupe NH₃ adaptées à la symétrie en utilisant les formules de projections.

Orbitales de symétrie a_1

Soit $b_r = 1s_1$, suivant la numérotation de la Fig. 6. Cette OA est transformée comme suit dans les opérations du groupe C_{3v} ; on reporte en dessous les $\chi(A_1)$ lus dans la Table 1 :

O	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$O(1s_1)$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$
$\chi(A_1)$	1	1	1	1	1	1

D'où

$$b(A_1) = 1 \cdot 1s_1 + 1 \cdot 1s_2 + 1 \cdot 1s_3 + 1 \cdot 1s_1 + 1 \cdot 1s_2 + 1 \cdot 1s_3 = 2(1s_1 + 1s_2 + 1s_3) = N(1s_1 + 1s_2 + 1s_3)$$

Soit, après normalisation, la combinaison :

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{3}}{3}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3)$$

Nous savons qu'il n'existe qu'une combinaison a_1 . Il n'est donc pas nécessaire de poursuivre avec des projections de $1s_2$ et $1s_3$ qui donneraient évidemment le même résultat.

Orbitales de symétrie e (dégénérées)

On reprend les transformations de $1s_1$ en portant en dessous $\chi(E)$

O	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$O(1s_1)$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$
$\chi(E)$	2	-1	-1	0	0	0

On obtient une première combinaison e :

$$b(e)_1 = 2(1s_1) - 1s_2 - 1s_3$$

Comme nous devons trouver deux combinaisons, il faut donc faire subir à $1s_2$, par exemple le même sort qu'à $1s_1$:

O	E	C_3	C_3^2	σ_1	σ_2	σ_3
$O(1s_2)$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_1$	$1s_2$	$1s_3$	$1s_1$
$\chi(E)$	2	-1	-1	0	0	0

soit

$$b(e)_2 = 2(1s_2) - 1s_3 - 1s_1$$

A partir de $1s_3$, on obtient une combinaison encore différente

$$b(e)_3 = 2(1s_3) - 1s_1 - 1s_2$$

Or, il n'existe que deux combinaisons linéairement indépendantes de symétrie e . Ces trois-là ne le sont donc pas. Comme toute combinaison linéaire de $b(e)_1$, $b(e)_2$ et $b(e)_3$ est aussi de symétrie e , par souci de commodité nous adopterons, d'une part $b(e)_1$, et d'autre part la combinaison

$$b(e)_2 - b(e)_3 = 2(1s_2) - 1s_3 - 1s_1 - 2(1s_3) + 1s_1 + 1s_2 = 3(1s_2 - 1s_3).$$

Soit finalement, après normalisation, les trois combinaisons adaptées à la symétrie :

$$\phi_1 = \frac{\sqrt{3}}{3}(1s_1 + 1s_2 + 1s_3)$$

$$\phi_2 = \frac{\sqrt{6}}{6}(2(1s_1) - 1s_2 - 1s_3)$$

$$\phi_3 = \frac{\sqrt{2}}{2}(1s_2 - 1s_3)$$

Ces trois combinaisons (Fig. 8) ont pour intérêt de posséder un plan (σ_1) de symétrie commun. En outre, chaque combinaison e ne se recouvre qu'avec l'une ou l'autre des OA p_x et p_y .

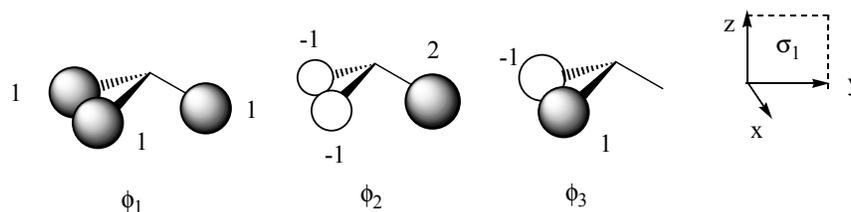


Fig. 8. Orbitales du groupe H_3 dans une symétrie d'ordre 3. On a porté les valeurs relatives des coefficients des OA dans chaque combinaison.

En effet, par rapport à σ_1 , ϕ_2 et p_y sont symétriques tandis que ϕ_3 et p_x sont antisymétriques. D'où finalement les représentations graphiques des OM de NH_3 de la Fig. 7. Il y a 8 électrons de valence occupant 3 orbitales σ et une OM non liante, n_{sp} , responsable du caractère basique de NH_3 .

Les isodensités des orbitales occupées sont présentées en Fig. 9.

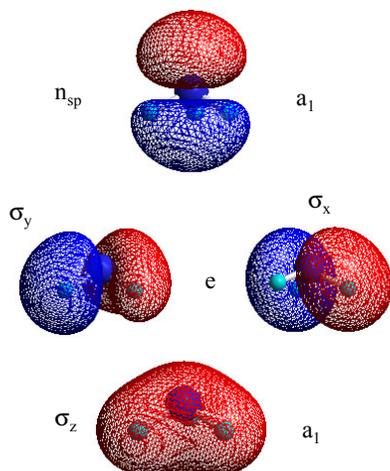


Fig. 9. Isodensités des OM occupées de NH_3 .

Remarques

1 – La construction des orbitales de symétrie des hydrogènes a pu paraître quelque peu laborieuse. Elle a cependant été effectuée une bonne fois pour toutes, pour un groupe H_3 de symétrie ternaire, quel que soit le groupe de la molécule : C_3 , D_3 , D_{3h} etc.

2 – Etait-il possible de construire ces orbitales de symétrie sans faire appel aux projecteurs de la théorie des groupes ? Oui, au moins qualitativement³, et au moins de deux manières.

i) On considère que le groupe H_3 est formé de l'interaction d'un groupe H_2 et de H (Fig. 10).

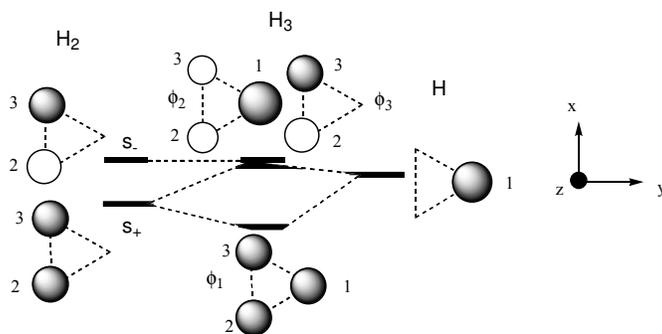


Fig. 10. Construction du groupe H_3 par interaction du groupe H_2 et de H

Les orbitales du groupe H_2 , s_+ et s_- ayant été précédemment déterminées, l'orbitale de H a un recouvrement nul avec s_- qui demeure inchangée sous le nom de ϕ_3 ; elle forme avec s_+ une

³ La détermination des coefficients nécessite quelques calculs simples.

combinaison liante ϕ_1 de symétrie a_1 et une combinaison antiliante ϕ_2 forment avec ϕ_3 les éléments dégénérés de symétrie e .

ii) On part de chaque OA de l'atome central et on cherche avec quelles AO $1s$ il peut avoir un recouvrement. Manifestement, $2s$ se recouvre *également* avec les 3 OA des hydrogènes donc avec une combinaison à égales proportions de $1s_1$, $1s_2$ et $1s_3$, soit ϕ_1 . L'orbitale p_x a un recouvrement nul avec $1s_1$ et se recouvre avec la combinaison $1s_2-1s_3$, soit ϕ_3 . Enfin, p_y se recouvre avec une combinaison qui doit présenter $1s_2$ et $1s_3$ en phase et $1s_1$ en opposition de phase avec elles. Ceci ne fournit pas directement la valeur des coefficients de cette dernière combinaison, mais comme $1s_1$ n'est pas utilisée dans ϕ_3 , on comprend que « pour compenser » elle soit affectée dans ϕ_2 d'un plus grand coefficient que les deux autres.

Ces méthodes i) et ii) sont généralisables à des orbitales de groupe de symétrie quelconque.

3.2. Molécule AH_3 plane

C'est le cas de BH_3 , AlH_3 , etc., planes, de symétrie D_{3h} . On lit dans la table de caractère que l'orbitale $2s$ du bore est a_1' (RI totalement symétrique) $2p_x$ et $2p_y$ sont de symétrie e' , $2p_z$ de symétrie a_2'' . Les orbitales du groupe H_3 se décomposent en a_1' et e' . On peut donc établir le diagramme orbitalaire de la Fig. 11. Il n'y a pas d'hybridation.

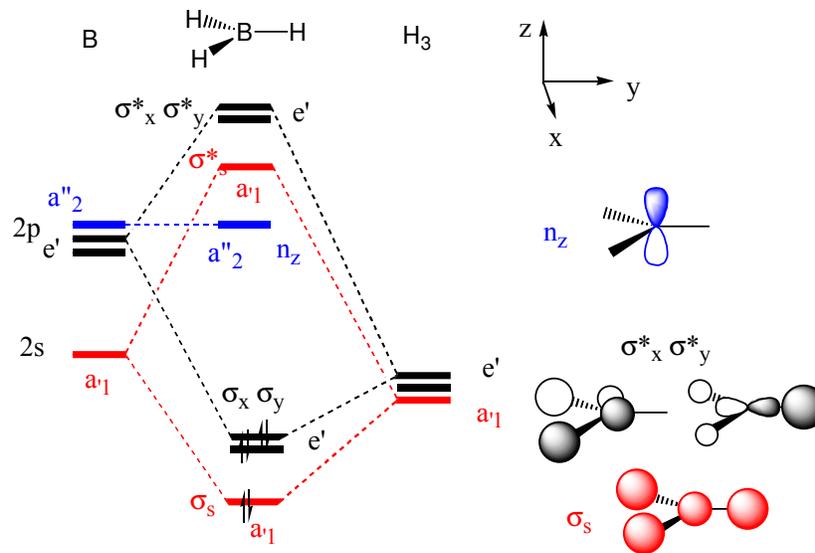


Fig. 11. Diagramme orbitalaire de BH_3 .

La représentation graphique des OM se fait aisément. Les combinaisons de H_3 adaptées à la symétrie (Fig. 10) sont les mêmes que pour NH_3 , chacune se recouvrant uniquement avec $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ respectivement. A l'état fondamental, il existe une OM n_z vacante, non liante donc d'énergie relativement basse, qui confère à la molécule ses propriétés acide au sens de Lewis.

4. Molécules tétraédriques AH_4

Les molécules telles que CH_4 , SiH_4 etc. sont tétraédriques et de symétrie T_d (Table 2).

T_d	E	$8C_3$	$3C_2$	$6S_4$	$6\sigma_d$	
A_1	1	1	1	1	1	
A_2	1	1	1	-1	-1	
E	2	-1	2	0	0	
T_1	3	0	-1	1	-1	
T_2	3	0	-1	-1	1	x, y, z

Table 2. Caractères du groupe du tétraèdre T_d .

Ce groupe contient 24 opérations dans 5 classes. Il y a 4 axes C_3 passant par chaque liaison CH, d'où 8 opérations. Il y a 6 plans de symétrie (σ_d) ; en effet chaque plan HCH est un plan de symétrie, et il y a 6 façons de choisir 2H parmi 4H : 1-2, 1-3, 1-4, 2-3, 2-4, 3-4. Enfin chaque bissectrice commune de deux angles HCH est un axe S_4 : il y en a 3 avec 2 opérations S_4 et S_4^{-1} par élément.

Ce décompte n'était cependant pas nécessaire pour appliquer la formule de réduction, puisqu'un seul élément, reporté dans la Fig. 12, de chaque classe k suffit à déterminer χ_{Rk} .

Nous obtenons ainsi, pour le groupe H_4 , les caractères des RR suivants

E	aucun H déplacé	$\chi_R = 4$
C_3	1 H non déplacé	$\chi_R = 1$
C_2	0 H non déplacé	$\chi_R = 0$
S_4	id.	$\chi_R = 0$
σ_d	2 H non déplacés	$\chi_R = 2$

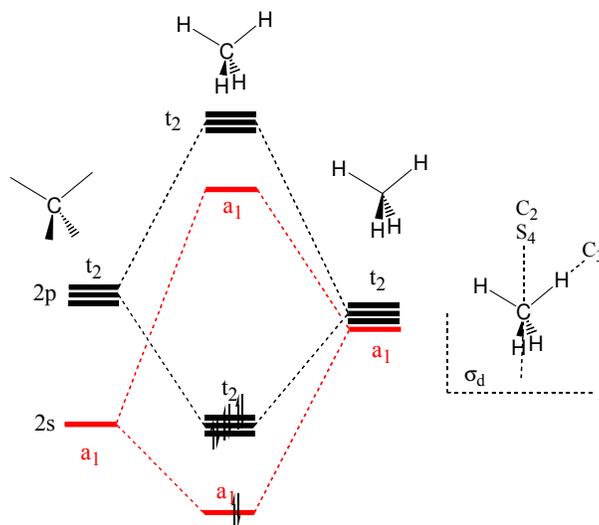


Fig. 12. Diagramme orbitalaire de CH_4 .

La formule de réduction montre que la base des OA $1s$ se réduit en t_2 et a_1 . La table montre que $2s$ est a_1 et p_x, p_y et p_z sont t_2 . Il n'y a pas d'hybridation, et on obtient le diagramme de la Fig. 12, les 8 électrons de valence occupant 4 OM liantes σ à l'état fondamental.

Les orbitales de symétrie des hydrogènes sont faciles à obtenir avec la méthode « alternative » du § 3.1, *Remarque 2, ii*). Nous laissons cet exercice au lecteur, mais nous présentons en Fig. 13 les isodensités calculées des orbitales occupées.

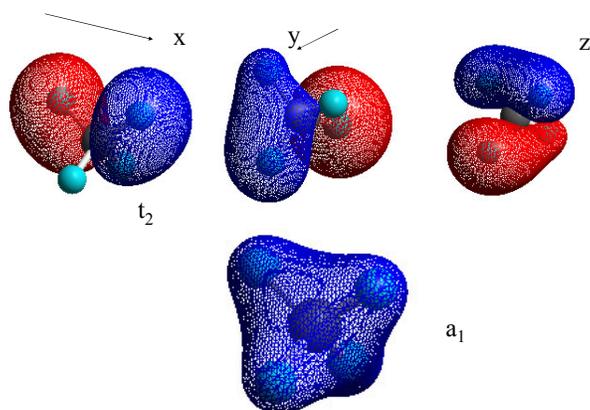


Fig. 13. Isodensités calculées des OM occupées de CH_4 .

5. Orbitales localisées et délocalisées – Retour sur la notion d'hybridation

5.1 Orbitales délocalisées

Dans cet exposé de la liaison chimique, nous avons implicitement adopté une description *délocalisée* de la liaison chimique. Les OM sont généralement réparties sur plusieurs atomes, voire l'ensemble des atomes de la molécule. Par construction, ces OM appartiennent à une RI de la molécule et ont donc une symétrie bien définie par rapport à tous les éléments de son groupe. Ainsi, chaque orbitale liante occupée contribue *partiellement* à l'énergie de chaque liaison qui résulte de leur ensemble.

Dans ce modèle délocalisé, l'hybridation a été définie comme la présence d'orbitales *s* et *p* du même atome dans la même OM. Avec les axes de référence choisis, nous avons observé l'hybridation d'*une seule orbitale p* (p_z en l'occurrence) avec l'*orbitale s*. On définirait de même des hybridations *sd*, *dp* ou *spd*, qui se produisent à chaque fois que deux OA de sous-couches différentes appartiennent à la même RI.

5.2. Orbitales localisées, hybridations sp , sp^2 et sp^3

Le modèle précédent contraste avec le modèle des *liaisons localisées* souvent utilisé en Chimie organique. Selon ce modèle, on construit d'abord des orbitales hybrides, combinaisons linéaires des OA de l'atome central dont chacune présente un maximum dans la direction d'un seul des atomes liés de sorte qu'elle n'ait de recouvrement notable qu'avec une orbitale de valence de ce dernier. On est amené pour cela à combiner :

- une *s* et une *p* pour décrire une molécule linéaire telle que BeH_2 (hybridation sp) ;
- une *s* et deux *p* pour décrire une molécule trigonale telle que BH_3 (hybridation sp^2) ;
- une *s* et les trois *p* pour décrire une molécule tétraédrique telle que CH_4 , pyramidale avec une paire non liante comme NH_3 ou angulaire avec deux paires non liantes comme H_2O (hybridation sp^3).

Dans ce modèle, une seule OM occupée est associée à chaque liaison ou doublet non-liant.

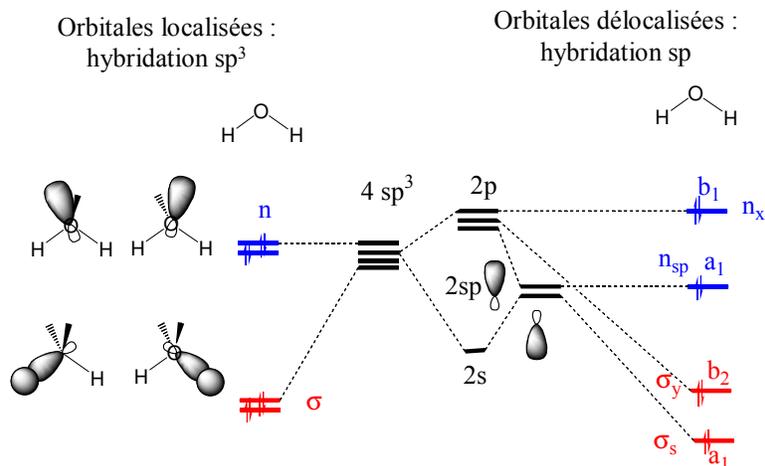


Fig. 14. Comparaison des modèles d'orbitales localisées et délocalisées.

5.3. Comparaison des modèles localisé et délocalisé

La figure 14 montre les différences des deux modèles dans le cas de H₂O pour lequel on considère une hybridation sp³ dans le modèle localisé.

On constate tout d'abord que les OM localisées n'appartiennent plus, prises isolément, à une RI de la molécule. Ensuite, les diagrammes énergétiques montrent des différences notables. Dans le modèle localisé, les deux orbitales liantes d'une part et les doublets non liants, d'autre part sont équivalentes et de même énergie. Dans le modèle délocalisé, ils sont non équivalents en énergie, en symétrie et en localisation.

La spectroscopie de photoélectrons est une méthode permettant de déterminer les énergies d'ionisation E_i des électrons de chaque orbitale, d'où l'énergie $-E_i$ des orbitales correspondantes. Le spectre de la Fig. 15 présente une abscisse graduée en eV : chaque massif correspond à l'énergie d'une orbitale de valence. On constate l'existence de deux orbitales non-liantes vers -13,5 eV et -15 eV, puis vers -18 eV, la première orbitale liante, la seconde se situant en dehors des limites de ce spectre.

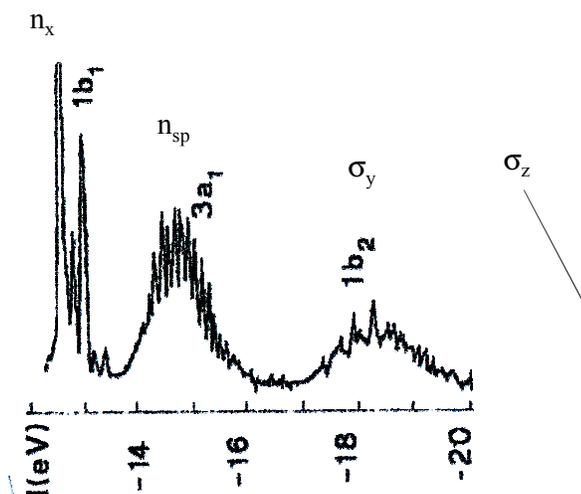


Fig. 15. Spectre de photoélectrons de H_2O .

Le modèle délocalisé est donc confirmé par ce type d'expérience. D'une manière générale, il donne une meilleure description des OM et doit être utilisé à chaque fois que la symétrie joue un rôle, en particulier en spectroscopie. Le modèle localisé présente l'avantage (est-ce un avantage ?) de préserver une description de la liaison proche du modèle de Lewis : une liaison = un doublet. On peut par ailleurs remarquer la nomenclature sp , sp^2 , sp^3 ne sert souvent, dans le langage courant, qu'à définir la géométrie de l'environnement de l'atome central et pourrait presque toujours être remplacée par les termes « linéaire », « trigonal » et « tétraédrique » respectivement.

Enfin, il faut cependant souligner que les deux modèles concordent quant à l'énergie *totale* et la densité électronique *totale*, en chaque point de l'espace, des molécules.

6. Molécules de type AX_n

Les résultats et les méthodes de ce chapitre peuvent être étendus à des molécules de type AX_n , à la condition que l'on puisse considérer que l'atome X se comporte comme H. Cela implique qu'il établisse la liaison A-X avec une seule orbitale de valence possédant les mêmes propriétés de symétrie que l'orbitale $1s$ de H, afin de pouvoir appliquer les mêmes

« recettes », en particulier pour le calcul des caractères des RR du groupe X_n . Ces conditions sont réalisées avec les halogènes ou tout groupement monovalent dont l'orbitale de valence est une orbitale p ou une hybride sp . Grâce à un choix judicieux de repère pour chaque X (fig. 16) ces orbitales se comportent comme les orbitales $1s$ de H.

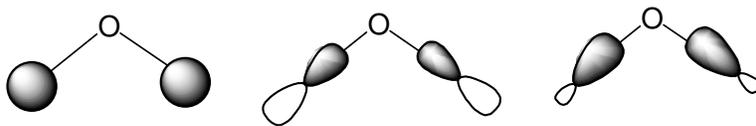


Fig. 16. Equivalence des orbitales de valence p ou sp de X dans les molécules OX_2 avec les orbitales $1s$ de H dans H_2O .