

Les orbitales en chimie




Premier objectif : recouvrement d’orbitales atomiques en 3D.

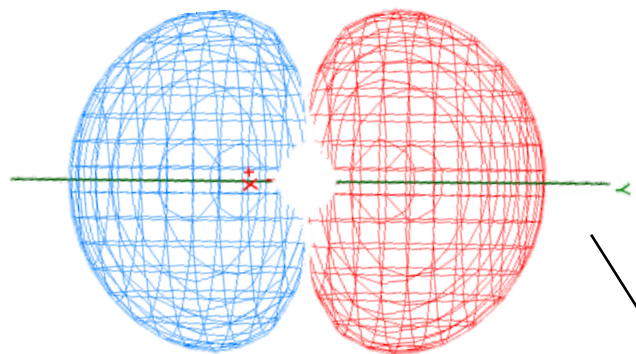
Nous allons nous concentrer sur un exemple simple : l’interaction entre orbitales atomiques (OA) de valence d’atomes de F pour former les orbitales moléculaires (OM) de valence de F2. Nous allons mettre l’accent sur la compréhension de la symétrie du recouvrement (sigma/pi) et du caractère liant/anti-liant de l’interaction. En revanche, nous n’aborderons pas le diagramme d’interaction comme il a été vu en atomistique au S1.

Familiarisons tout d’abord avec les propriétés des OA de valence d’un atome F. Cherchez, dans la base de données d’Orbimol, dans « ions radicalaires », puis dans « radicaux ». Dans l’onglet « Orbitales moléculaires », cliquez sur « énergies des OM ». Choisissez un mode de représentation des orbitales en grille, puis choisissez un schéma de couleur. On rappelle qu’un changement de couleur correspond à un changement de signe de la fonction d’onde. Reflexe : présence de plan nodal/surface nodale.

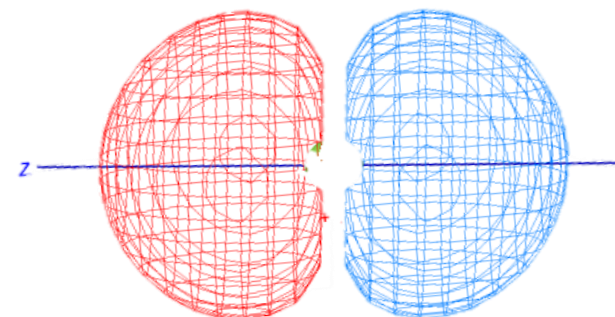
1. Comme il a été fait en TD, prenez des captures d’écran pour chaque orbitale et attribuez-lui son identité (n’oubliez pas qu’il s’agit exclusivement d’OA de valence). Activez le repère cartésien. Pensez-à éliminer le fond d’écran dan vos images (ça aidera pour les question suivantes).

Orbimol n’affiche que les électrons de valence.

Formule brute : F(2)				
Charge : 0				
Multiplicité de spin : 2				
Nombre d'OM : 4				
Occupation totale : 4				
n°	occ	E(eV)		
3 à 4		-15.580159	SOMO	2py 2px
2		-17.380193		2pz
1		-47.426477		2s



2py



2pz

Orbimol/bases de données/ions
radicalaires/F/propriétés énergies

Formule brute : F(2)

Charge : 0

Multiplicité de spin : 2

Nombre d'OM : 4

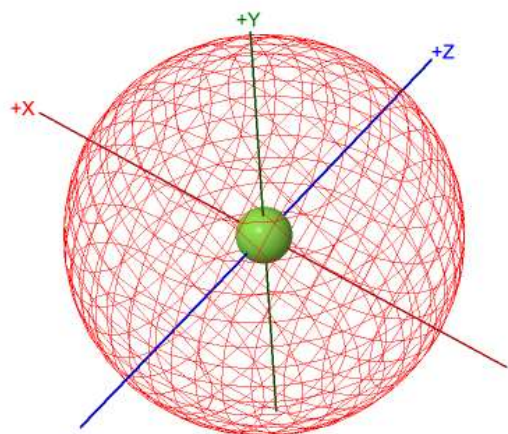
Occupation totale : 4

n°	occ	E(eV)	
3 à 4	$\uparrow\downarrow$ \uparrow	-15.580159	SOMO
2	$\uparrow\downarrow$	-17.380193	
1	$\uparrow\downarrow$	-47.426477	

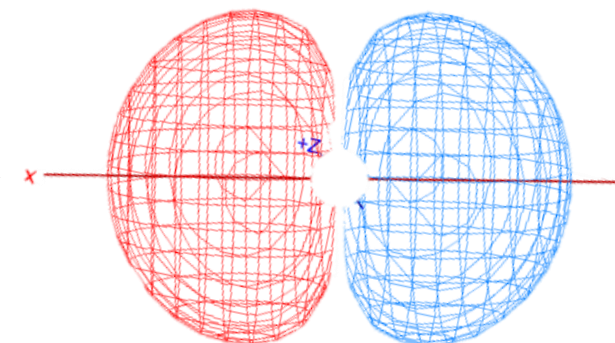
2py 2px

2pz

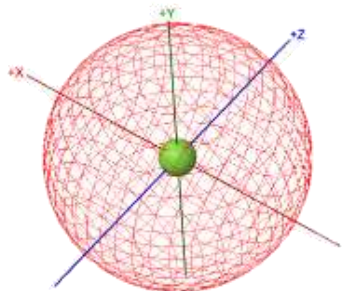
2s



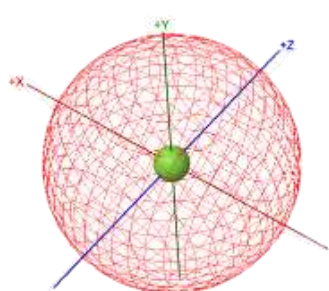
2s



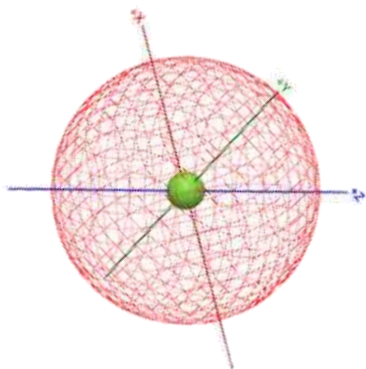
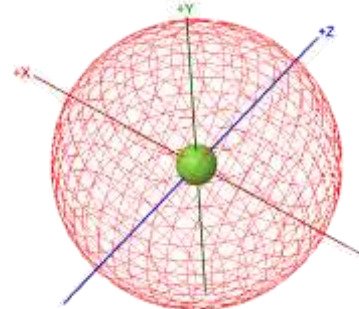
2px



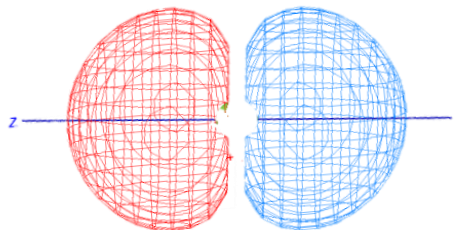
2s-2s



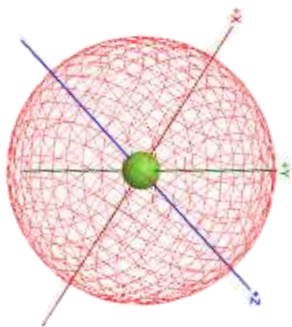
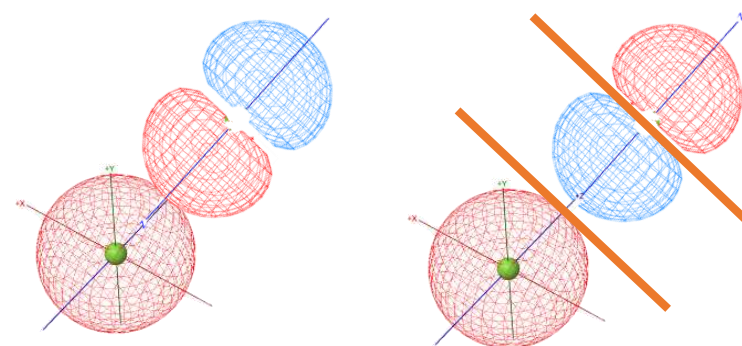
→
Recouvrement sigma



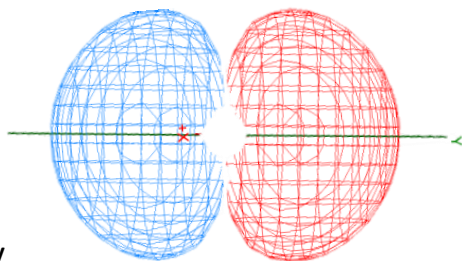
2s-2pz



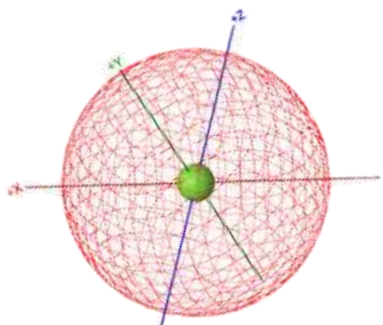
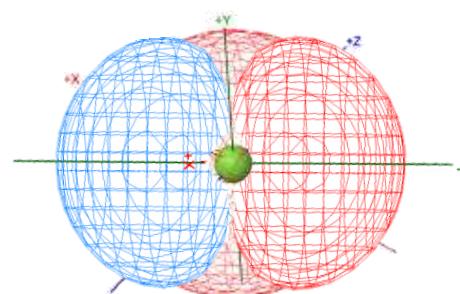
→
Recouvrement σ/σ^* nul
2 plans nodaux



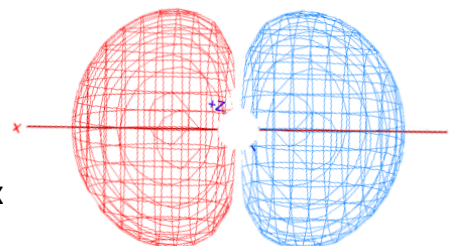
2s-2py



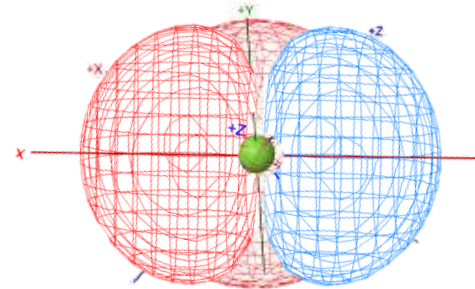
→
Recouvrement σ nul
idem 2s-2pz

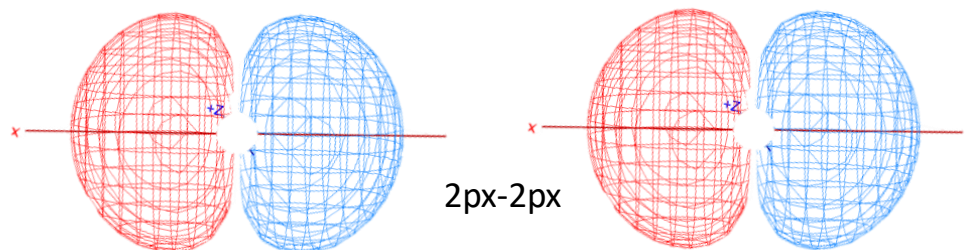
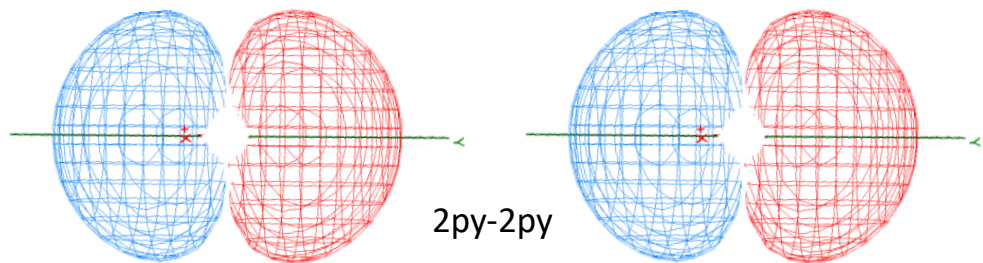
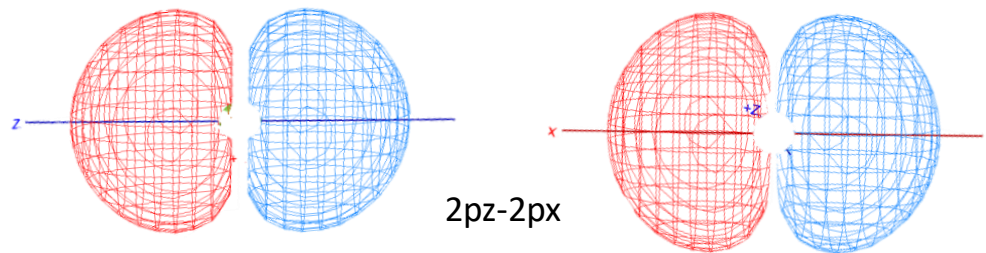
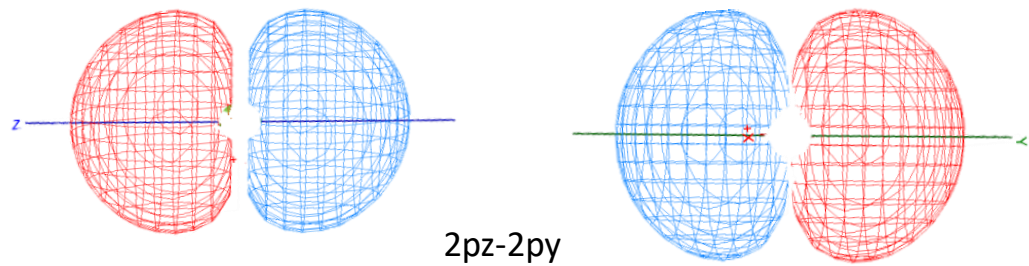
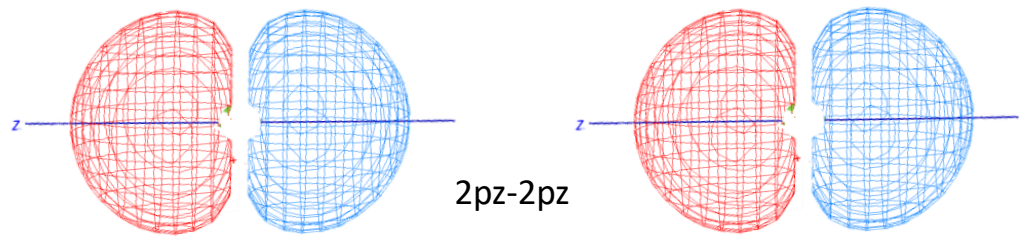


2s-2px



→
Recouvrement σ nul
Idem 2s-2pz





Recouvrement σ^* 3 plans nodaux

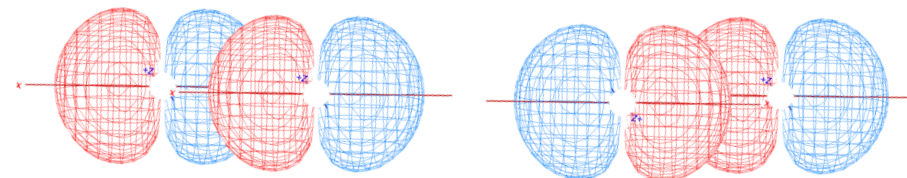
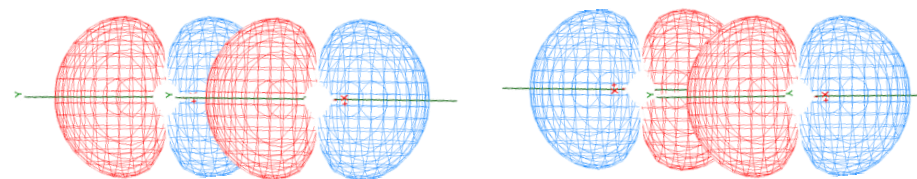
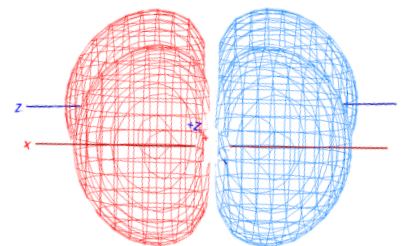
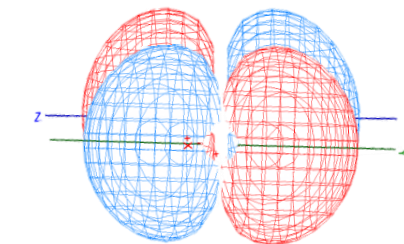
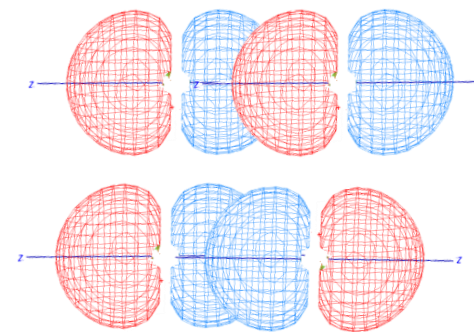
Recouvrement σ

Recouvrement π^*

Recouvrement π

Recouvrement σ^*/σ

Recouvrement σ^*/σ



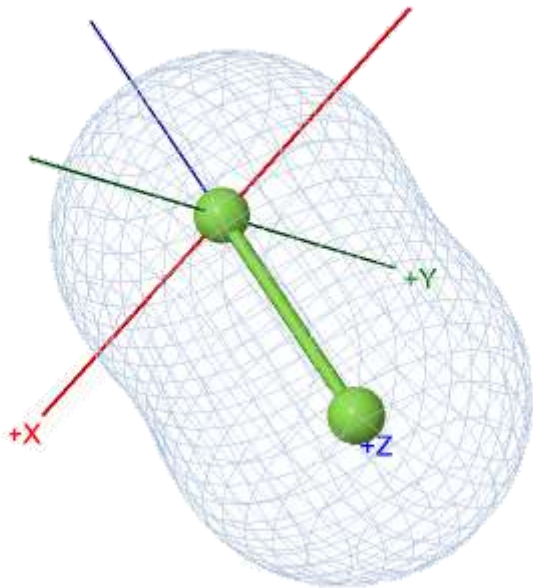
Deuxième objectif : savoir reconnaître les OM.

1. Une fois l'analyse terminée, analysez maintenant les OM de valence de la molécule F2 avec Orbimol. Pour chaque OM, décrire le caractère (liant/anti-liant), la symétrie (σ/π) et identifier les plans nodaux.
2. Analysez le classement des OM en termes de contributions stabilisantes/déstabilisantes des interactions orbitales.
3. Abordez la même analyse pour une molécule diatomique hétéronucléaire : HF. Différences/analogies avec le cas précédent ? Discutez en détail le cas des OM non-liantes.

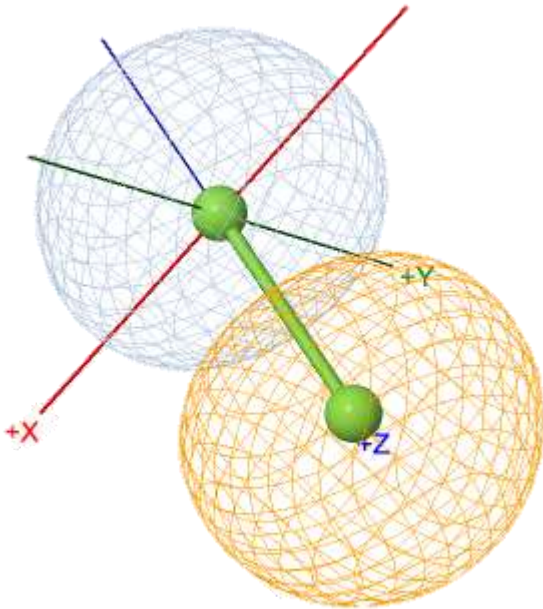
n : recouvrement latéral

σ : recouvrement axial

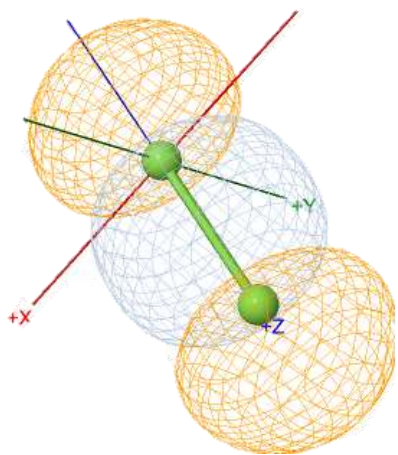
Bases de données/ diatomique et même manipulations que précédemment



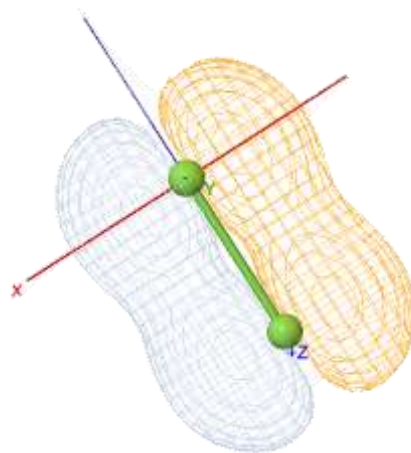
La combinaison de deux orbitales s donne σ .



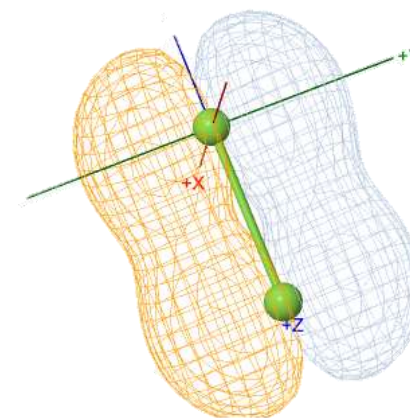
La combinaison de deux orbitales s donne σ^* , 1 plan nodal



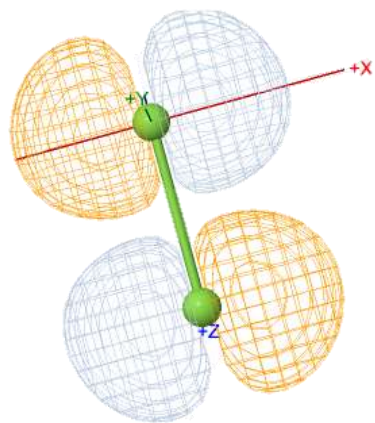
$2p_z-2p_z \sigma$
2 plans nodaux



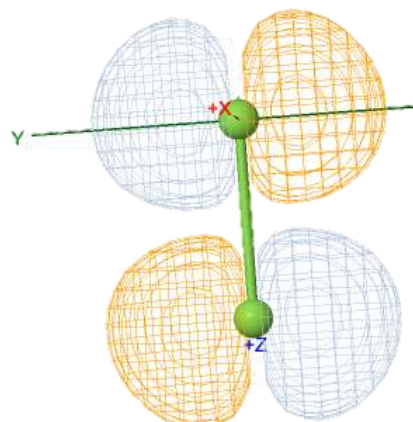
$2p_x-2p_x$ donne π
1 plan nodal



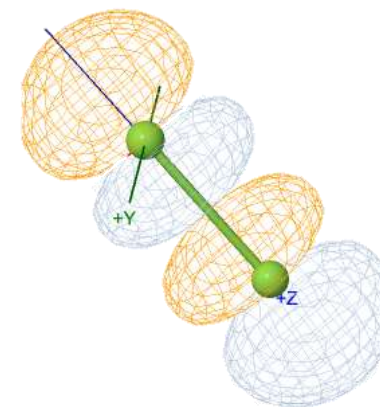
$2p_y-2p_y \pi$
1 plan nodal



$2p_x-2p_x \pi^*$
2 plans nodaux



$2p_y-2p_y \pi^*$
2 plans nodaux



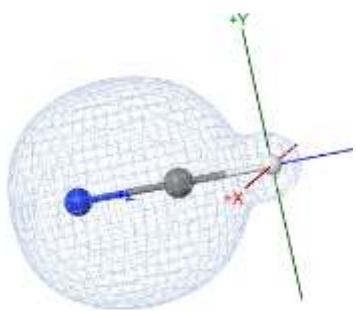
$2p_z-2p_z \sigma^*$
3 plans nodaux

n°	occ	E(eV)	
9	—	6.445564	
8	—	3.073528	
6 à 7	— —	1.746700	BV
4 à 5	↑↓ ↑↓	-13.727607	HO
3	↑↓	-13.984211	
2	↑↓	-21.377820	
1	↑↓	-36.723689	

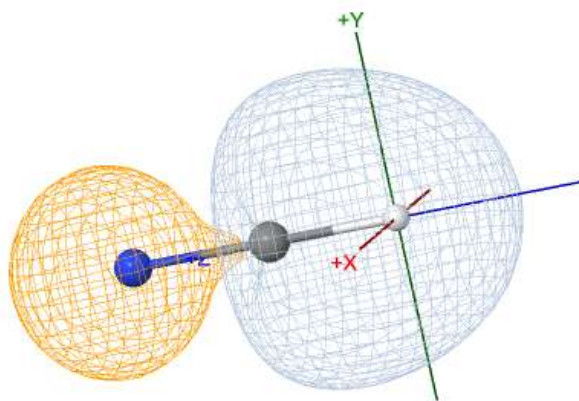
HCN

Troisième objectif : faire simple avec des OM plus complexes.

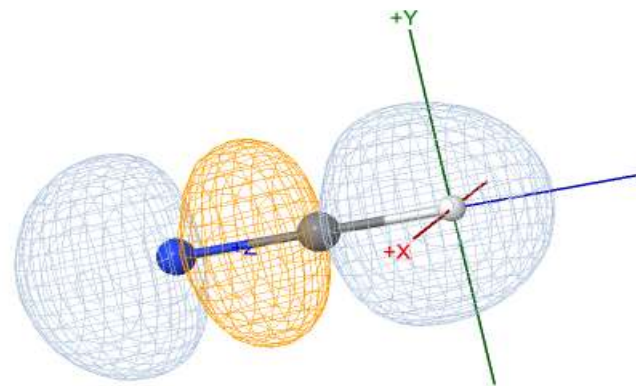
1. Orbimol : cherchez la molécule HCN dans les triatomiques et affichez les OM. Pour chaque OM, analysez si elle est liante/anti-liante/non-liante par rapport à la liaison H-C et par rapport à la liaison C-N. Déterminez la symétrie.
2. Orbimol : cherchez la molécule C6H6 et visualisez toutes les OM occupées. Déterminez les symétries. Choisissez maintenant C6H5F et décrivez, de manière simple, les différences observées par rapport au cas précédent.
3. Même type de travail, sur une molécule plus complexe et avec un autre outil de visualisation. Téléchargez le fichier ethyleneSP.fchk et ouvrez-le avec Avogadro. Jouez avec les conditions d'affichage (fond d'écran, coloriage par signe de la fonction d'onde, etc.) selon les indications données en cours. L'étude en symétrie est un bonus dans ce cas.



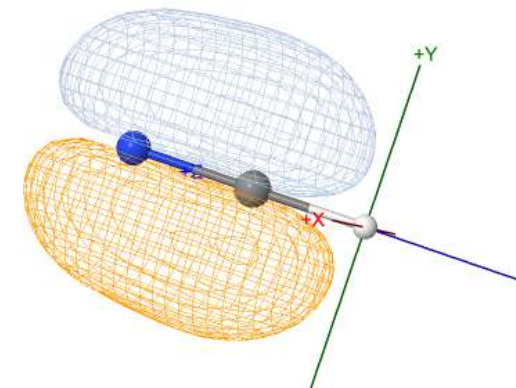
σ



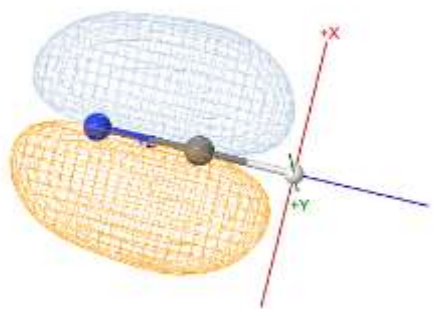
$\sigma^* \text{C-N}$
 $\sigma \text{C-H}$



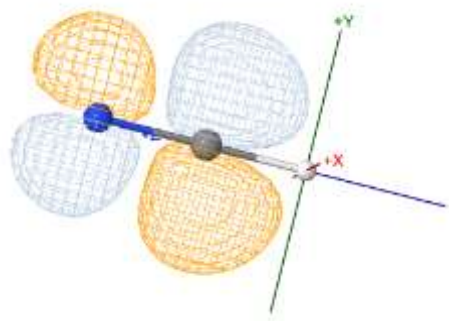
σ^* , 2plans nodaux



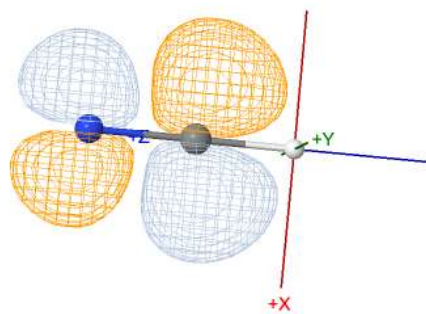
π en fonction de y
1plan nodal



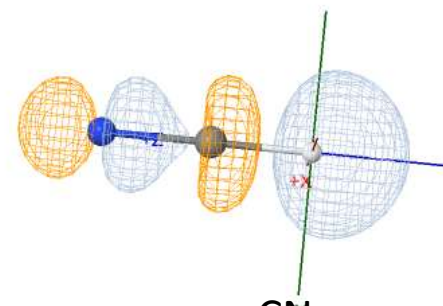
π en fonction de x
1plan nodal



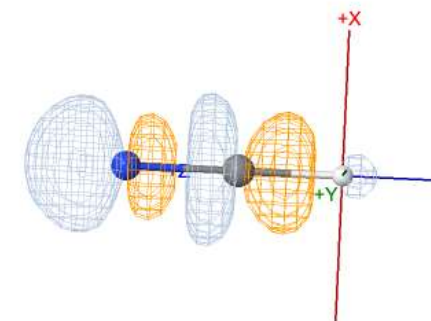
π^*
2plans nodaux



π^*
2plans nodaux



σCN
 $\sigma^* \text{CH}$
3plans nodaux



σ^*
3plans nodaux

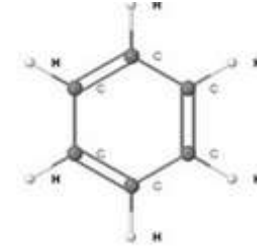
C6H6: aromatiques

12 à 13	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	-11.888661
11	$\uparrow\downarrow$	-13.383111
9 à 10	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	-14.160813
8	$\uparrow\downarrow$	-15.401380
7	$\uparrow\downarrow$	-16.123299
6	$\uparrow\downarrow$	-17.858298
4 à 5	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	-23.064383
2 à 3	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	-31.374744
1	$\uparrow\downarrow$	-39.152851

σ^*
 π
 σ^*
 σ

27 à 28	—	5.612623	σ^*
25 à 26	—	5.123090	π / σ^*
23 à 24	—	4.598727	σ^*
22	—	4.193005	σ^*
21	—	4.048240	σ^*
19 à 20	—	4.035995	19 π CC et σ^* CH 20 σ^* CH
18	—	2.978288	π^*
16 à 17	—	0.553480	BV 16 π^* et π 17 π^*
14 à 15	$\uparrow\downarrow$ $\uparrow\downarrow$	-9.654605	HO

π pour le 14 les atomes de carbones sont trop
 espacés au milieu / pour le 15, il y a du π^* et π



Formule brute : C6H6

Charge : 0

Multiplicité de spin : 1

Nombre d'OM : 30

Occupation totale : 15

n°	occ	E(eV)
30	—	6.132905
29	—	5.729360

σ^*

σ^*

