

Chapitre 1

Des Orbitales Atomiques aux Orbitales Moléculaires

1.1 INTRODUCTION

Ce chapitre a pour but de fournir à des étudiants ayant des formations variées, le moyen de s'adapter aux concepts communément utilisés par les chimistes. Ainsi, certains seront amenés à revoir des notions un peu familières, pour d'autres, nous proposons une approche progressive des principales notions relatives aux **Orbitales Atomiques (OA)**, puis aux **Orbitales Moléculaires (OM)**.

Nous partons de modèles mathématiques simples et familiers à tous, pour montrer comment nous parvenons, par étapes, aux techniques quantiques indispensables à la compréhension et à l'étude des structures chimiques ainsi qu'à leur réactivité.

Il est bien entendu que l'ensemble des démonstrations et des calculs contenus dans ce chapitre n'est donné que pour illustrer la cohérence de notre approche. Les résultats essentiels pour la suite du cours seront alors signalés dans le cours de l'exposé. Nous avons tenu à montrer comment ces derniers dérivent de considérations théoriques rigoureuses, sans qu'il soit toutefois nécessaire de s'attarder sur les aspects mathématiques qui les sous-tendent. En toute rigueur, une approche purement empirique, partant des résultats établis est également possible; elle a l'inconvénient de mettre au premier plan des concepts et des résultats qui peuvent paraître arbitraires pour quiconque n'en a pas suivi l'élaboration. En ce domaine, il appartient à chacun de suivre sa méthode de travail personnelle. Il est clair que ce chapitre ne constitue que la mise au point d'outils dont seules les applications futures justifient l'apparente complexité. Nous donnons rendez-vous au paragraphe 1-10 aux lecteurs peu portés sur le formalisme mathématique.

1.1.1 Unités et ordres de grandeur

Avant d'entrer dans les détails des démonstrations, il est important de donner quelques définitions et surtout de définir les unités et les ordres de grandeur des quantités que nous aurons à utiliser dans toute la suite du cours.

Il est justifié de définir la chimie comme la science de la matière pondérale. Par le biais de cette notion, nous introduisons les deux notions annexes de taille et d'énergie. Les composés que manient les chimistes sont caractérisés par des assemblages d'atomes, nommés selon les circonstances molécules, complexes, radicaux, polymères, agrégats, etc. Toutes ces entités ont en commun le fait de posséder des atomes liés entre eux : le concept de liaison chimique est central dans toute description de la structure et de l'évolution de la matière qui nous entoure. Une liaison chimique résulte de l'union stable dans le temps, et sous certaines conditions énergétiques, de deux ou plusieurs atomes.

De multiples observations expérimentales montrent que les distances interatomiques varient entre 10^{-10} m et $3 \cdot 10^{-10}$ m. L'unité usuelle de mesure est l'Ångström (Å).

$$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-8} \text{ cm}$$

Quelques longueurs de liaisons, ainsi que les énergies de liaison associées¹ sont données dans le tableau 1.1, il s'agit de valeurs moyennes.

Tableau 1.1

Liaison	Longueur moyenne (Å)	Énergie (kcal · mole ⁻¹)
H-H	0,74	103
C-H	1,09	95-100
C-C	1,54	80-90
C=C	1,34	155
C≡C	1,20	> 200
C-O	1,40	85
C=O	1,20	160-180
C-Cl	1,70	70
C-F	1,40	110

Le tableau précédent montre qu'à une longueur donnée, donc à un mode de liaison donné (simple, double, triple), est associée une *énergie de liaison*. Nous reviendrons très largement en détail sur ce point dans la suite du cours.

1. L'énergie de liaison est définie comme l'énergie que l'on doit fournir pour dissocier la liaison considérée en ses composants.

1.1.2 Unités d'énergie

Différents systèmes d'unités sont couramment utilisés. Leur emploi est avant tout gouverné par la pratique et dépend des techniques d'observation. Les unités suivantes ainsi que les facteurs de conversion, sont d'un usage universel.

kilocalorie par mole	kcal · mole ⁻¹
kiloJoule par mole	kJ · mole ⁻¹
électronVolt	eV (rapporté à 1 mole)
unité atomique	u. a. (rapportée à 1 mole)
(centimètre) ⁻¹	cm ⁻¹ (unité spectroscopique) ^a

a. Le cm⁻¹, nombre d'onde, égal à 1/λ (λ longueur d'onde), est rapporté à l'énergie par l'expression $E = h\nu = hc/\lambda$.

$$1 \text{ eV} = 23,06 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} = 8\,066 \text{ cm}^{-1};$$

$$1 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1} = 0,239 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1};$$

$$1 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} = 4,18 \text{ kJ} \cdot \text{mole}^{-1};$$

$$1 \text{ u. a. (ou hartree)} = 627,52 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1} = 27,21 \text{ eV}.$$

Dans la suite de ce chapitre, nous utiliserons largement les *unités atomiques* (u. a.) dont nous allons préciser la nature.

1.1.3 Unités atomiques

En mécanique quantique, il est pratique d'utiliser un système d'unités pour lequel nous fixons la plupart des constantes usuelles à 1. Il faut alors adapter les autres unités à l'aide de facteurs de conversion. Dans ce système, nous prenons comme unité de masse celle de l'électron. La valeur absolue de sa charge est fixée à 1. L'unité de longueur est le Bohr notée a_0 .

Masse de l'électron est égale à 1

Charge de l'électron en valeur absolue égale à 1

Longueur de liaison en Bohr a_0 ($1 a_0 = 0,592 \text{ \AA}$)

$$4\pi\epsilon_0 = 1$$

$$h/2\pi = \hbar = 1$$

1.1.4 Conventions de signe pour l'énergie

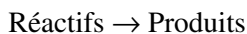
Dans toute la suite de cet ouvrage, nous serons appelés à utiliser différentes définitions de l'énergie, les plus courantes étant l'électronVolt (eV) et les unités atomiques (u. a.). Il s'agit d'un usage essentiellement pratique qui ne tient pas toujours compte des recommandations officielles. Ce choix d'unités est lié à la nature des calculs quantiques, tous effectués en u. a. et dont les valeurs numériques sont converties ensuite dans des unités adéquates. Ces dernières dépendent largement des habitudes des utilisateurs. Prenons un exemple. Les spectroscopistes utilisent généralement le nombre d'onde en cm⁻¹ parce que leurs résultats sont fournis par leurs appareils

avec cette unité. Il est toujours possible de se ramener à un système où le mètre servirait d'étalon, mais les nombres convertis n'évoqueraient rien pour un utilisateur au quotidien de ces techniques. Il en va de même pour les u. a. qui ne sont ni parlantes ni pratiques pour le chimiste expérimentateur. L'énergie d'un atome isolé de taille moyenne, qui atteint plusieurs milliers d'u. a. soit des milliers de fois $627,52 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$ n'a rien à voir avec les énergies de référence du chimiste qui étudie des réactions usuelles où les énergies mises en jeu sont de l'ordre de 100 à $200 \text{ kcal} \cdot \text{mole}^{-1}$, pour fixer les idées (voir tableau 1.1).

Dans tout ce qui suit, nous allons considérer des énergies liées aux propriétés électroniques des atomes. Il importe avant tout de préciser les conventions thermodynamiques.

L'énergie d'un électron lié à un système est négative, comme le montre le calcul le plus élémentaire. Elle est proportionnelle à $-Z^2/n^2$, Z étant la charge du noyau et n le nombre quantique principal de l'atome considéré (voir plus loin). Plus cette énergie est négative, plus la force de liaison est grande.

Une réaction quelconque s'écrit sous la forme conventionnelle :



Le bilan thermodynamique s'établit selon l'expression :

$$\Delta E (\text{réaction}) = E (\text{Produits}) - E (\text{Réactifs})$$

Si ΔE est < 0 la réaction est exothermique, si ΔE est > 0 elle est endothermique.

1.1.5 Les principaux opérateurs de la chimie quantique

Dans les développements qui suivent, nous aurons à utiliser les opérateurs de la mécanique quantique. Les opérateurs usuels tels que \times (multiplié par); $/$ (divisé par), opèrent aussi bien sur des nombres que sur des fonctions ou des vecteurs. D'autres

opérateurs jouent un rôle important. Au premier rang, nous citerons l'opérateur $\frac{d}{dq}$ (dérivé par rapport à la variable q), et les opérateurs associés en coordonnées cartésiennes. Le premier est l'opérateur *gradient*. Dans un repère cartésien normé i, j, k , il s'écrit :

$$\nabla = \left(\frac{d}{dx} \cdot i + \frac{d}{dy} \cdot j + \frac{d}{dz} \cdot k \right)$$

L'opérateur *laplacien* est égal au carré du précédent, et par suite de l'orthogonalité de la base, il est égal à :

$$\nabla^2 = \left(\frac{d^2}{dx^2} + \frac{d^2}{dy^2} + \frac{d^2}{dz^2} \right)$$

Les deux grands *opérateurs* \hat{L} et \hat{H} utilisés en mécanique classique définis à partir des opérateurs énergie cinétique (\hat{T}) et énergie potentielle (\hat{V}) sont :

– le *lagrangien* qu'on écrit $\hat{L} = \hat{T} - \hat{V}$;

– l'*hamiltonien* ayant pour formule $\hat{H} = \hat{T} + \hat{V}$.