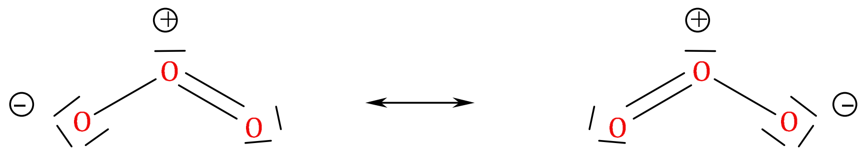
Corrigé problème

DIAGRAMME D'OM DU SYSTÈME PI DE L'OZONE

1) Structure de Lewis de l'ozone :



Une seule structure laisserait penser qu'une des liaisons $\mathrm{O-O}$ est plus courte que l'autre. Or les deux liaisons sont de même longueur, elles sont donc équivalentes :

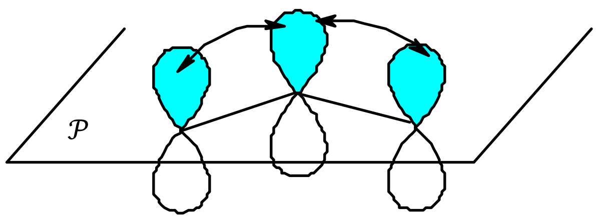
$$\boxed{\text{les deux écritures mésomères sont nécessaires pour représenter la molécule.}}$$

Soit A l'atome d'oxygène central, le type VSEPR de la molécule est $\mathrm{AX_2E_1}$. On prévoit donc une géométrie dérivée du triangle équilatéral :

$$\boxed{\text{La molécule d'ozone est coudée, et l'angle } \widehat{\mathrm{OOO}} \text{ est proche de } 120° \text{ (légèrement inférieur en raison du caractère répulsif du doublet non liant).}}$$

2) Les orbitales atomiques $2s$, $2p_x$ et $2p_y$ de chaque atome d'oxygène sont **symétriques** par rapport au plan $\mathcal{P}$ de la molécule. Elles appartiennent toutes au même groupe de symétrie et peuvent se recouvrir pour constituer le squelette sigma.

En revanche, les orbitales $2p_z$ sont **antisymétriques** par rapport à $\mathcal{P}$: elles donnent un recouvrement nul avec les orbitales précédentes, et donnent un $\boxed{\text{recouvrement latéral de symétrie } \pi}$ entre elles :



3) L'expression (2) est une conséquence de l'équation de Schrödinger :

$$\mathcal{H}\phi = E\phi$$

En multipliant les deux termes par la fonction d'onde complexe conjuguée de ϕ, on obtient :

$$\bar{\phi}\mathcal{H}\phi = E\bar{\phi}\phi$$

En multipliant par l'élément de volume $\mathrm{d}V$ et en intégrant sur tout l'espace, on obtient :

$$\int_{\text{espace}} \bar{\phi}\mathcal{H}\phi \cdot \mathrm{d}V = E \times \int_{\text{espace}} \bar{\phi}\phi \cdot \mathrm{d}V$$

En notation bracket :

$$\boxed{\langle\phi|\mathcal{H}|\phi\rangle = E\langle\phi|\phi\rangle}$$

Développons cette expression :

$$\langle\phi|\mathcal{H}|\phi\rangle = c_1^2\alpha_1 + c_2^2\alpha_2 + c_3^2\alpha_3 + 2c_1c_2\beta_{12} + 2c_1c_3\beta_{13} + 2c_2c_3\beta_{23}$$

$$\langle\phi|\phi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + 2c_1c_2S_{12} + 2c_1c_3S_{13} + 2c_2c_3S_{23}$$

4) On se place dans le cas où les intégrales de recouvrement sont nulles. Ceci est une approximation extrêmement osée pour S_{12} et S_{23}, puisqu'on a dit, justement, que les orbitales p_z se recouvraient ! Néanmoins, comme il s'agit d'un recouvrement latéral, on peut considérer que

l'intégrale de recouvrement est faible par rapport à ce qu'elle serait en recouvrement sigma. Il n'en reste pas moins que cette approximation est grossière et que les O.M. calculées par la méthode de Hückel ne sont pas toujours très proches de la réalité…

Pour les atomes voisins : $\beta_{12} = \beta_{23} = \beta$
Entre 1 et 3 : $\beta_{13} = 0$

a) L'expression (2) se simplifie donc en :

$$(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2) \times \alpha + 2c_2\beta(c_1 + c_3) = E \times (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2)$$

$$\boxed{(c_1^2 + c_2^2 + c_3^2) \times (\alpha - E) + 2c_2\beta(c_1 + c_3) = 0}$$

b) Différencions l'expression précédente (3) par rapport au coefficient c_1 :

$$2c_1(\alpha - E) + (c_1^2 + c_2^2 + c_3^2) \times \left(-\frac{\partial E}{\partial c_1}\right) + 2c_2\beta = 0$$

Or les valeurs des coefficients sont choisies pour minimiser l'énergie, donc $\frac{\partial E}{\partial c_1} = 0$, d'où :

$$2c_1(\alpha - E) + 2c_2\beta = 0$$

$$\Longrightarrow c_1(\alpha - E) + c_2\beta = 0$$

On procède de même en différenciant par rapport aux deux autres coefficients et on obtient le **système d'équations séculaires** de la molécule d'ozone :

$$\boxed{\begin{cases} (\alpha - E)c_1 & +\beta c_2 & & = 0 \\ \beta c_1 & +(\alpha - E)c_2 & +\beta c_3 & = 0 \\ & \beta c_2 & +(\alpha - E)c_3 & = 0 \end{cases}}$$

c) Le système d'équations séculaires précédent n'admet de solution non triviale que lorsque le **déterminant séculaire** est nul, ce qui s'écrit :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E & \beta \\ 0 & \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

On peut développer ce déterminant en :

$$(\alpha - E)\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} - \beta\begin{vmatrix} \beta & 0 \\ \beta & \alpha - E \end{vmatrix} = 0$$

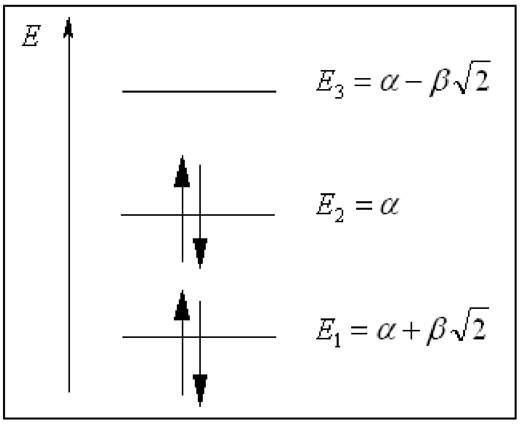
D'où l'équation à résoudre :

$$(\alpha - E)((\alpha - E)^2 - \beta^2) - \beta\big(\beta(\alpha - E)\big) = 0$$

Résolution :

$\alpha - E = 0$	**ou**	$(\alpha - E)^2 - 2\beta^2 = 0$
$E = \alpha$		$(\alpha - E)^2 = 2\beta^2$
		$\alpha - E = \pm\beta\sqrt{2}$
		$E = \alpha + \beta\sqrt{2}$ **ou** $E = \alpha - \beta\sqrt{2}$

On obtient donc trois valeurs possibles pour E, qui sont les trois valeurs propres du système π de la molécule d'ozone.
D'où le diagramme d'énergie (attention : les intégrales coulombiennes α et d'échange β sont négatives) :



L'énoncé rappelle que le système π concerne quatre électrons.

Énergie électronique totale du système π :

$$\boxed{E = 2E_1 + 2E_2 = 4\alpha + 2\sqrt{2}\beta}$$

5) Dans le cas où $E = E_1 = \alpha + \beta\sqrt{2}$, le système d'équations séculaires du 4)b) devient :

$$\begin{cases} -\beta\sqrt{2}c_1 + \beta c_2 = 0 \\ \beta c_2 - \beta\sqrt{2}c_3 = 0 \end{cases}$$

La deuxième équation de 4)b) est dans ce cas une combinaison linéaire des deux autres et on a pu la supprimer, ceci justement parce que le déterminant du système est nul.
Il y a alors une infinité de solutions, puisque le système se réduit à : $c_1 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$ et $c_3 = \frac{c_2}{\sqrt{2}}$

La solution qui sera retenue sera la solution donnant une orbitale moléculaire normalisée, ce qui implique :

$$\langle\phi|\phi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 + 2c_1c_2S_{12} + 2c_1c_3S_{13} + 2c_2c_3S_{23} = 1$$

… c'est-à-dire dans notre approximation :

$$\langle\phi|\phi\rangle = c_1^2 + c_2^2 + c_3^2 = 1$$

On trouve donc :

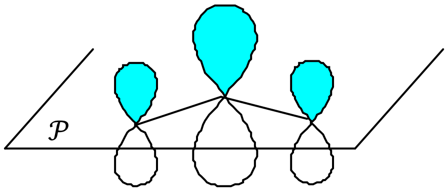
$$\frac{c_2^2}{2} + c_2^2 + \frac{c_2^2}{2} = 1$$

D'où :

$$c_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} \text{ et } c_1 = c_3 = \frac{1}{2}$$

Donc pour la valeur propre E_1, l'orbitale moléculaire est :

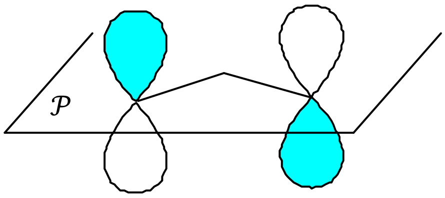
$$\boxed{\phi_1 = \frac{1}{2}p_{z1} + \frac{1}{\sqrt{2}}p_{z2} + \frac{1}{2}p_{z3}}$$



On procède de même pour les deux autres valeurs propres de l'énergie :

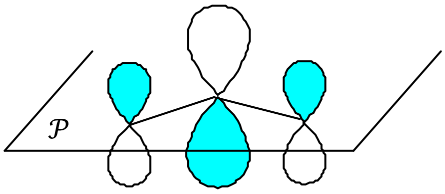
Pour $E_2 = \alpha$:

$$\boxed{\phi_2 = \frac{1}{\sqrt{2}} p_{z1} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{z3}}$$



Pour $E_3 = \alpha - \beta\sqrt{2}$:

$$\boxed{\phi_3 = \frac{1}{2} p_{z1} - \frac{1}{\sqrt{2}} p_{z2} + \frac{1}{2} p_{z3}}$$



6) On a $n_1 = n_2 = 2$ électrons dans ϕ_1 et ϕ_2, et $n_3 = 0$ électron dans ϕ_3.
On trouve donc un indice de liaison π de :

$$\boxed{p_{12} = p_{23} = 0{,}707}$$

Conclusions : l'indice de liaison est le même entre les atomes 1 et 2 qu'entre les atomes 2 et 3. On a donc bien des liaisons équivalentes, donc de même longueur, ce qu'exprimaient les deux écritures mésomères.
De plus, chaque liaison est constituée d'un doublet sigma et de 0,707 doublet pi : elles sont donc intermédiaires entre une liaison simple et une liaison double, ce que prévoyaient également les formes résonantes de Lewis.