

Orbitales moléculaires des diatomiques

1 Série 1

Molécules diatomiques homonucléaires

1. La configuration électronique de N_2 (14 électrons) est

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

Dans cette configuration, les 3 orbitales liantes du type σ et les 2 orbitales liantes du type π sont doublement occupées; le nombre d'électron dans des orbitales liantes est donc

$$n_{liante} = 10.$$

On compte dans cette configuration 2 orbitales antiliantes doublement occupées ($1\sigma_u$ et $2\sigma_u$), ce qui donne

$$n_{antiliante} = 4.$$

L'ordre de liaison est donc

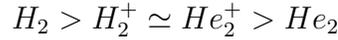
$$n_{liaison} = \frac{10 - 4}{2} = 3$$

et l'énergie de liaison de N_2 est particulièrement élevée. Même les ions N_2^- et N_2^{2-} sont stables, car

- Avec un électron de plus, qui ira nécessairement dans une orbitale $1\pi_g$ antiliante, il reste, dans N_2^- , un excès d'électrons dans des orbitales liantes, et N_2^- a un ordre de liaison de 2,5.
 - Avec deux électrons de plus, N_2^{2-} a un ordre de liaison de 2.
2. Écrivons la configuration électronique des quatre espèces H_2^+ , H_2 , He_2^+ et He_2 , et calculons l'ordre de liaison dans ces quatre cas:

espèce	configuration	n_{liant}	$n_{antiliant}$	ordre de liaison
H_2^+	$(1\sigma_g)^1$	1	0	0,5
H_2	$(1\sigma_g)^2$	2	0	1
He_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^1$	2	1	0,5
He_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2$	2	2	0

En ordre de stabilité décroissante, les quatre molécules se classent donc comme suit:



3. Écrivons la configuration électronique des trois espèces O_2 , O_2^+ et O_2^{2+} , et calculons l'ordre de liaison (n) dans ces trois cas:

espèce	configuration	n_{liant}	$n_{antiliant}$	n
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	10	6	2
O_2^+	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)$	10	5	2,5
O_2^{2+}	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4$	10	4	3

On doit donc avoir

$$R_{eq}(O_2^{2+}) < R_{eq}(O_2^+) < R_{eq}(O_2)$$

4. Le fait que B_2 (10 électrons) est paramagnétique indique que

$$\epsilon_{1\pi_u} < \epsilon_{3\sigma_g}$$

et que la configuration électronique de B_2 est

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^2$$

Les deux derniers électrons se plaçant l'un dans l'orbitale $1\pi_{u,x}$, l'autre dans l'orbitale $1\pi_{u,y}$ de sorte à pouvoir maintenir leur spin parallèle.

5. Rappelons la configuration électronique des deux espèces Be_2 et C_2 , et leur ordre de liaison n :

espèce	configuration	n_{liant}	$n_{antiliant}$	n
Be_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^4$	4	4	0
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$	8	4	2

Ce serait C_2 qui aurait l'énergie de dissociation la plus élevée.

6. La configuration de l'état fondamental de C_2^{2-} est

$$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$$

et son ordre de liaison est de

$$n_{liaison} = 3.$$

Comparé à C_2 , cet anion, qui est isoélectronique à N_2 , est plus stable et est caractérisé par une liaison plus forte (liaison triple).

2 Série 2

Molécules diatomiques hétéronucléaires AB faiblement polaires

- Le diagramme de corrélation pour CO , CN et BN est donné par la même figure 1 suivante, à condition de remplacer B par l'élément le moins lourd, et A par celui le plus lourd dans la diatomique concernée.

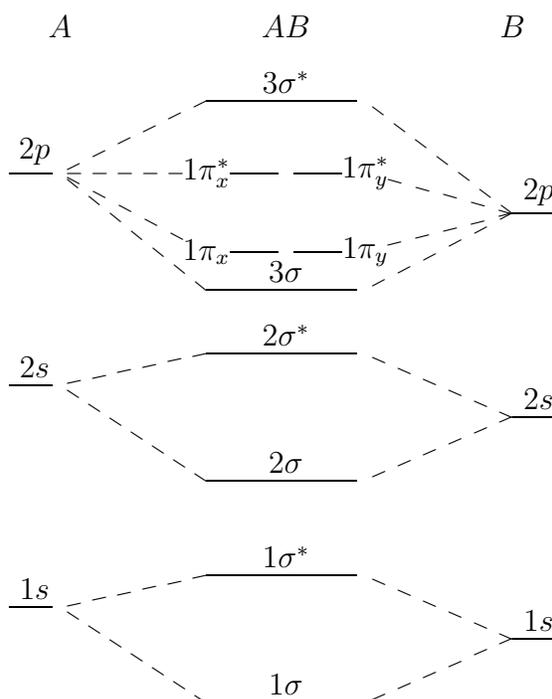


Figure 1: Diagramme de corrélation typique montrant la formation des premières OM d'une molécule diatomique hétéronucléaire AB faiblement polaire à partir des OA.

- En employant le diagramme de niveaux d'énergie de la figure 1, on obtient sans difficulté la configuration électronique et ordre de liaison de

(a) CO , (14 électrons)

$$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$$

$$n_{liant} = 10, n_{antiliant} = 4, n_{liaison} = 3$$

(b) NO^+ , (14 électrons), isoélectronique à CO .

(c) CN^+ , (12 électrons)

$$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$$

$$n_{liant} = 8, n_{antiliant} = 4, n_{liaison} = 2$$

(d) CN^- , (14 électrons), isoélectronique à CO .

(e) BN , (12 électrons), isoélectronique à CN^+ .

3. Écrivons d'abord la configuration électronique de N_2 , NO , O_2 , C_2 , F_2 et CN :

espèce	configuration	n_{liant}	$n_{antiliant}$	n
N_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4(3\sigma_g)^2$	10	4	3
NO	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4(1\pi^*)^1$	10	5	2, 5
O_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^2$	10	6	2
C_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(1\pi_u)^4$	8	4	2
F_2	$(1\sigma_g)^2(1\sigma_u)^2(2\sigma_g)^2(2\sigma_u)^2(3\sigma_g)^2(1\pi_u)^4(1\pi_g)^4$	10	8	1
CN	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$	9	4	2, 5

(a) En ajoutant un électron, on obtient

espèce	configuration	n_{liant}	$n_{antiliant}$	n
N_2^-	$[N_2](1\pi_g)^1$	10	5	2, 5
NO^-	$[NO](1\pi^*)^1$	10	6	2
O_2^-	$[O_2](1\pi_g)^1$	10	7	1, 5
C_2^-	$[C_2](3\sigma_g)^1$	9	4	2, 5
F_2^-	$[F_2](3\sigma_u)^1$	10	9	0, 5
CN^-	$[CN](1\pi)^1$	10	4	3

On voit donc que seules C_2 et CN sont stabilisées par l'addition d'un électron, qui irait dans une orbitale liante. Dans les autres cas, l'électron ajouté irait dans une orbitale antiliante, et $n_{antiliant}$ augmente.

(b) Par le même raisonnement, on voit que le retrait d'un électron fait diminuer n_{liant} dans le cas de C_2 et CN , causant une diminution de l'ordre de liaison dans ces cas, tandis que la diminution de $n_{antiliant}$ dans les autres cas correspond à une stabilisation de N_2 , NO , O_2 , F_2 dans l'ionisation de ces espèces en cations N_2^+ , NO^+ , O_2^+ , F_2^+ .

4. On a

- pour CN^+ , CN , CN^- :

espèce	configuration	n_{liant}	$n_{antiliant}$	n
CN^+	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^2$	8	4	2
CN	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^3$	9	4	2, 5
CN^-	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(3\sigma)^2(1\pi)^4$	10	4	3

On aura donc

$$R_{eq}(CN^-) < R_{eq}(CN) < R_{eq}(CN^+)$$

Note: on aurait pu utiliser directement les résultats du problème précédent et en déduire tout de suite cette conclusion.

- dans le cas de NO^+ , NO , NO^- , on aura, selon les résultats du problème précédent (NO est stabilisé dans le retrait d'un électron et déstabilisé dans l'ajout d'un électron):

$$R_{eq}(NO^+) < R_{eq}(NO) < R_{eq}(NO^-)$$

3 Série 3

Molécules diatomiques hétéronucléaires AB fortement polaires

3.1 Problème 1

1. Principe: comme chacune des orbitales atomiques $2s_A$, $2p_A$ ($A = Li, F$) est supposée hydrogénoïde, on a

$$\epsilon_{orbitale}/Ry = -\frac{Z_{eff}^2}{2^2}$$

Une fois la valeur respective de Z_{eff} obtenue, on calculera le rayon moyen de ces OA à l'aide de la formule

$$\langle r \rangle_{nl} = \frac{a_0}{2Z_{eff}} [3n^2 - l(l+1)]$$

On trouve ainsi

	ϵ_{orb}	Z_{eff}	$\langle r \rangle / a_0$
$2s_F$	$-2,25 Ry$	3,00	2,00
$2s_{Li}$	$-0,36 Ry$	1,20	5,00
$2p_F$	$-1,0 Ry$	2,00	2,50
$2p_{Li}$	$-0,25 Ry$	1,00	5,00

2. Les rayons moyens ainsi calculés nous donne une idée de la grandeur relative des intégrales de recouvrement S_{ab} , où 'a' représente une OA de Li , 'b' une OA de F . Le principe est le suivant: Pour une valeur de R fixée, plus les deux OA sont volumineuses (diffuses), plus elles se recouvrent bien. On prévoit ainsi

$$|S_{2s_{Li},2p_F}| \simeq |S_{2p_{Li},2p_F}| \geq |S_{2s_{Li},2s_F}| \simeq |S_{2p_{Li},2s_F}|$$

L'ordre donné dans l'énoncé

$$|S_{2s_{Li},2s_F}| \geq |S_{2s_{Li},2p_F}| > |S_{2p_{Li},2s_F}| \geq |S_{2p_{Li},2p_F}|$$

est différent de celui suggéré par les $\langle r \rangle_{nl}$ estimés ci-haut, qui prévoit que $2s_{Li}$ ou $2p_{Li}$ recouvre mieux $2p_F$ que $2s_F$. L'ordre de l'énoncé ne serait raisonnable que dans la mesure où les signes \geq et $>$ dans ceci sont remplacés par \simeq , en se référant à la valeur assez proche de $\langle r \rangle_{2s_F}$ et de $\langle r \rangle_{2p_F}$.

3. Un diagramme de corrélation plausible, figure 2, pour la formation des dix premières orbitales moléculaires $\psi_i, i = 1-10$, de LiF à partir des OA peut-être construit en s'appuyant sur les considérations qualitatives suivantes:

- Les orbitales $1s_F, 1s_{Li}$ se transportent chacune séparément en une OM non-liante (orbitales de coeur).

$$\psi_1 \simeq 1s_F, \quad \psi_2 \simeq 1s_{Li}$$

- L'orbitale $2s_F$ se transporte en une orbitale pratiquement non-liante, du type orbitale de coeur $2s$ de F . En dépit du recouvrement non nul que $2s_F$ présenterait avec les orbitales $2s, 2p$ de Li , $2s_F$ serait trop profonde en énergie pour se mélanger avec ces OA de Li .

$$\psi_3 \simeq 2s_F$$

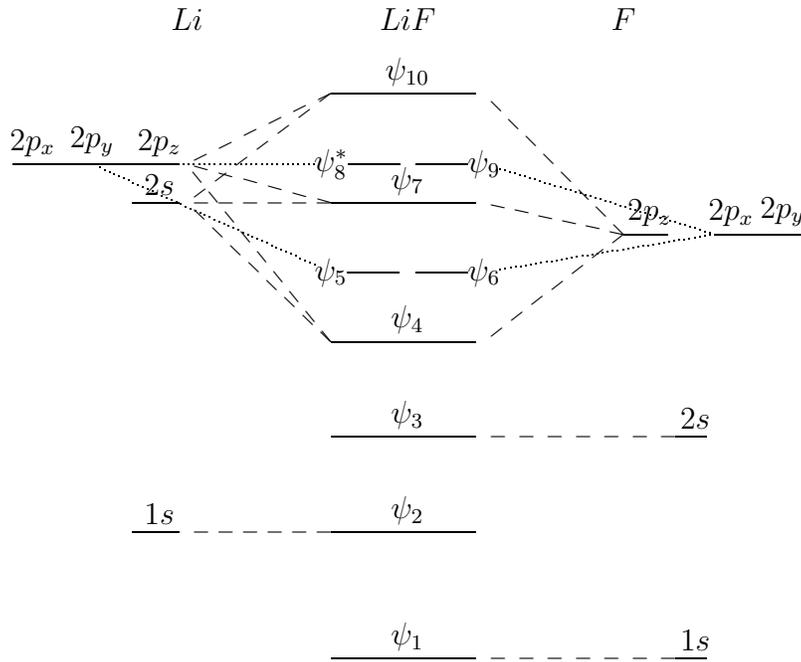


Figure 2: Diagramme de corrélation montrant la formation des premières OM de LiF à partir des OA de Li et de F .

- Les orbitales $2s$ et $2p_z$ de Li étant assez proches, elles vont contribuer de façon appréciable aux combinaisons linéaires (du type σ) avec les orbitales $2p_z$ de F . L'orbitale σ liante serait dominée par $2p_{z,F}$,

$$\psi_4 \simeq 2p_{z,F} + c(2p_{z,Li} + 2s_{Li})$$

l'antiliante par une combinaison presque équitable de $2s_{Li}$ et de $2p_{Li}$.

$$\psi_{10} \simeq (2p_{z,Li} + 2s_{Li}) - c2p_{z,F}$$

La combinaison linéaire des 3 OAs $2s_{Li}$, $2p_{Li}$ et $2p_{z,F}$ donne aussi une OM non-liante, composée essentiellement de $2s_{Li}$ et de $2p_{z,Li}$ seules.

$$\psi_7 \simeq (2p_{z,Li} + 2s_{Li})$$

- les orbitales liantes du type π sont dominées par les orbitales $2p_{x(y),F}$,

$$\psi_5 \simeq 2p_{x,F} + c2p_{x,Li}, \quad \psi_6 \simeq 2p_{y,F} + c2p_{y,Li}$$

celles qui sont antiliantes par les orbitales $2p_{z(y),Li}$

$$\psi_8 \simeq 2p_{x,Li} - c2p_{x,F}, \quad \psi_9 \simeq 2p_{y,Li} - c2p_{y,F}$$

3.2 Problème 2

1. En utilisant les énergies des OA de F et en supposant que ces OA sont

	2s	2p
F	$-2,8 Ry$	$-1,4 Ry$

Table 1:

hydrogénoïdes, on peut tirer le facteur d'écran σ ressenti par un électron dans la sous-couche $2s$ ou $2p$ de F ou de O^- , et de là, on peut calculer l'énergie de ces OA dans O^- . On utilise, pour cela, la relation approchée

$$\epsilon_{nl} \simeq -\frac{(Z - \sigma)^2}{n^2} Ry, \quad (1)$$

avec $Z = 9$ pour trouver σ , et avec $Z = 8$ pour calculer l'énergie des OA dans O^- . On trouve

	2s	2p
σ	5,65	6,63
$\epsilon_{nl}(O)$	$-1,38 Ry$	$-0,47 Ry$

Table 2:

2. Selon le calcul précédent, en passant de F à O^- , les 2 niveaux $2s$ et $2p$ sont poussés vers le haut. Dans le cas de $X = F$, le niveau $2s_X$ était trop profond par rapport au niveau $1s_H$ pour donner des mélanges appréciables de l'OA $2s_X$ avec $1s_H$. En passant de F à O^- , ce niveau se trouve déplacé vers une énergie comparable à celle du niveau $2p$ dans F . Ce dernier niveau se trouve déplacé (dans O^-) jusqu'à $-0,5 Ry$. Dans le cas $X = O^-$, les 2 niveaux $2s_X$ et $2p_X$ sont donc à une distance égale du niveau $1s_H$. On doit donc s'attendre à ce que les orbitales $2s$ et $2p_z$ de $X = O^-$ participent de

façon appréciable à la formation d'OM liantes et antiliantes du type σ dans OH^- . Au lieu des deux combinaisons linéaires 'binaires'

$$1s_H \pm 2p_{z,X}$$

qui décrivent qualitativement bien les OM de HF ($X = F$), on aurait, dans le cas de OH^- , trois combinaisons linéaires du type

$$c_1(1s_H) + c_2(2p_{z,O}) + c_3(2s_O)$$

dont

- celle de plus basse énergie serait dominée par $2s_O$ ($2s_O + t2p_{z,O}$, $t < 1$) et est liante. Elle correspond à l'OM σ liante dans HF
- celle de plus haute énergie est antiliante et s'apparenterait à l'OM σ antiliante de HF , c.à d. qu'elle est essentiellement formée par LCAO de $2p_{z,O}$ avec $1s_H$. La contribution de $2s_O$, mineure soit-elle, serait plus importante que celle de $2s_F$ dans la même OM de HF .
- La troisième OM obtenue de cette façon doit être non-liante, et consistera en une combinaison pure des orbitales $2s$ et $2p$ de l'oxygène, du $2s_O + t2p_{z,O}$, $t < 1$). Elle est à être comparée à l'orbitale non-liante $2s_F$ du cas de HF .

Dans le diagramme de corrélation, on aura donc, selon cette analyse, une inversion des deux niveaux correspondant à l'orbitale σ non-liante et la première orbitale liante de cette symétrie. La composition LCAO détaillée des OM change aussi, par le rôle actif que joue maintenant l'orbitale $2s$ de l'élément électronégatif $X (= O^-)$.

