

Orbitales moléculaires des diatomiques

1 Série 1

Molécules diatomiques homonucléaires

1. L'énergie de liaison de N_2 est particulièrement élevée. Expliquez pourquoi. Les ions N_2^- et N_2^{2-} sont-ils stables?
2. (Chang, 15.12) Donnez la configuration de l'état fondamental de H_2^+ , H_2 , He_2^+ et He_2 . Classez ces quatre espèces en ordre de stabilité décroissante.
3. Laquelle des trois espèces O_2 , O_2^+ et O_2^{2+} a la longueur de liaison la plus courte? Justifiez votre réponse.
4. On a établi expérimentalement que B_2 est paramagnétique. Que nous renseigne cette information sur l'ordre énergétique des orbitales moléculaires de B_2 ?
5. (Atkins, 14.3a) En vous basant sur les configurations électroniques dans l'état fondamental de Be_2 et C_2 , désignez laquelle de ces deux molécules aurait l'énergie de dissociation la plus élevée.
6. (Chang 15.19) En perdant deux protons, l'acétylène donne un ion C_2^{2-} qui se retrouve dans plusieurs composés, tels que CaC_2 , MgC_2 . Écrivez la configuration de l'état fondamental de C_2^{2-} et comparez son ordre de liaison à celui de C_2 .

2 Série 2

Molécules diatomiques hétéronucléaires AB faiblement polaires

1. Esquissez le diagramme de corrélation pour (a) NO^+ , (b) CO , (c) CN , (d) BN . Nommez les OM montrées selon la convention acceptée.
2. Donnez la configuration électronique et l'ordre de liaison de (a) CO , (b) NO^+ , (c) CN^+ , (d) CN^- , (e) BN dans leur état fondamental.

3. (Atkins 14.3b) Parmi les molécules N_2 , NO , O_2 , C_2 , F_2 et CN , quelles sont celles qui seraient stabilisées par (a) l'addition d'un électron, (b) le retrait d'un électron?
4. (Chang 15.14, 15.17) Laquelle des espèces suivantes est caractérisée par la plus longue liaison chimique dans son état fondamental?
 - CN^+ , CN , CN^- .
 - NO^+ , NO , NO^- .

3 Série 3

Molécules diatomiques hétéronucléaires AB fortement polaires

3.1 Problème 1

On a estimé, à partir du diagramme de niveaux d'énergie orbitale des atomes en fonction de Z , l'énergie des orbitales atomiques de valence de Li et de F (les OA $1s$ sont bien plus profondes, et ne contribuent pas à la liaison dans LiF)

	$2s$	$2p$
F	$-2,25 Ry$	$-1,0 Ry$
Li	$-0,36 Ry$	$-0,25 Ry$

Table 1:

1. Calculez la charge nucléaire effective Z_{eff} pour un électron-test dans chacune de ces orbitales atomiques, et de là, le rayon moyen de ces OA en les supposant hydrogénoïdes.
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 .

Pour un R fixé, on a établi l'ordre suivant

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

Cet ordre est-il raisonnable selon vous?

- En vous basant sur les informations des questions précédentes, tentez de construire un diagramme de corrélation pour la formation des dix premières orbitales moléculaires $\psi_i, i = 1 - 10$, de LiF à partir des OA. En négligeant les interactions faibles, esquissez la composition des OM $\psi_i, i = 1 - 10$, de LiF

3.2 Problème 2

L'ion OH^- est isoélectronique à HF . On a proposé que la structure électronique de cet ion peut se décrire comme celle de HF , simplement en remplaçant F par O^- .

- En utilisant les énergies suivantes des OA de F et en supposant que ces

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

Table 2:

OA sont hydrogénoïdes, estimez le déplacement des deux niveaux $2s$ et $2p$ quand l'on passe de F à O^- .

- Discutez les conséquences que peut avoir ce déplacement des niveaux d'énergie de valence de l'élément lourd (X passe de $X = F$ à $X = O^-$) sur la composition des OM de HX à une géométrie nucléaire fixée.