

# 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  $\sigma$  et les 2 orbitales liantes du type  $\pi$  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

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

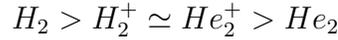
et l'énergie de liaison de  $N_2$  est particulièrement élevée. Même les ions  $N_2^-$  et  $N_2^{2-}$  sont stables, car

- 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

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

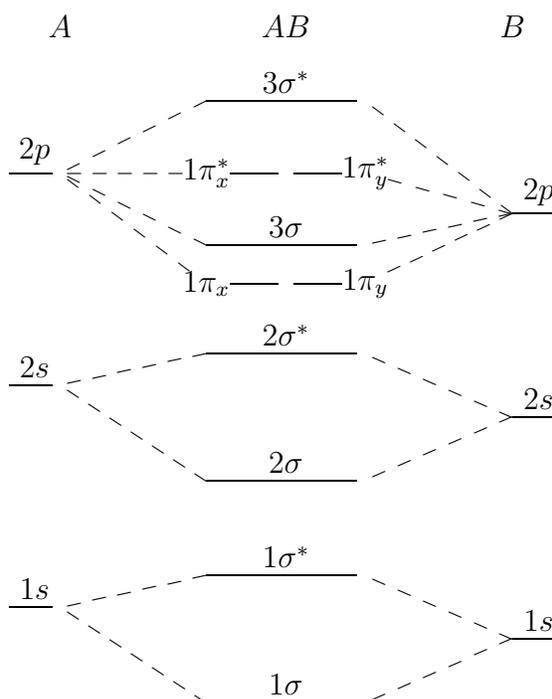


Figure 1: Diagramme de corrélation typique montrant la formation des premières OM d'une molécule diatomique hétéronucléaire  $AB$  faiblement polaire à partir des OA.

<sup>1</sup>Il y a deux formes de diagramme de niveaux d'énergie orbitale pour les molécules  $A_2$ . Par conséquent, on s'attend à avoir deux formes de diagramme pour les molécules  $AB$  faiblement polaires. On donne ici l'une de ces formes, et la considère, pour simplifier les choses, applicable à toutes les molécules citées dans les problèmes suivants. L'autre forme a été utilisée dans la version précédente de ce solutionnaire. Elle donne les mêmes résultats au niveau de l'ordre de liaison des molécules considérées.

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

(a)  $CO$ , (14 électrons)

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

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

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

(c)  $CN^+$ , (12 électrons)

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

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

(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
$NO$	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2(1\pi^*)^1$	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
$CN$	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^1$	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
$CN^-$	$[CN]((3\sigma)^1)$	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	$n_{liant}$	$n_{antiliant}$	$n$
$CN^+$	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4$	8	4	2
$CN$	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^1$	9	4	2, 5
$CN^-$	$(1\sigma)^2(1\sigma^*)^2(2\sigma)^2(2\sigma^*)^2(1\pi)^4(3\sigma)^2$	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

	$\epsilon_{orb}$	$Z_{eff}$	$\langle r \rangle / a_0$
$2s_F$	-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

- 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  $\langle r \rangle_{2p_F}$ .

- 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).

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

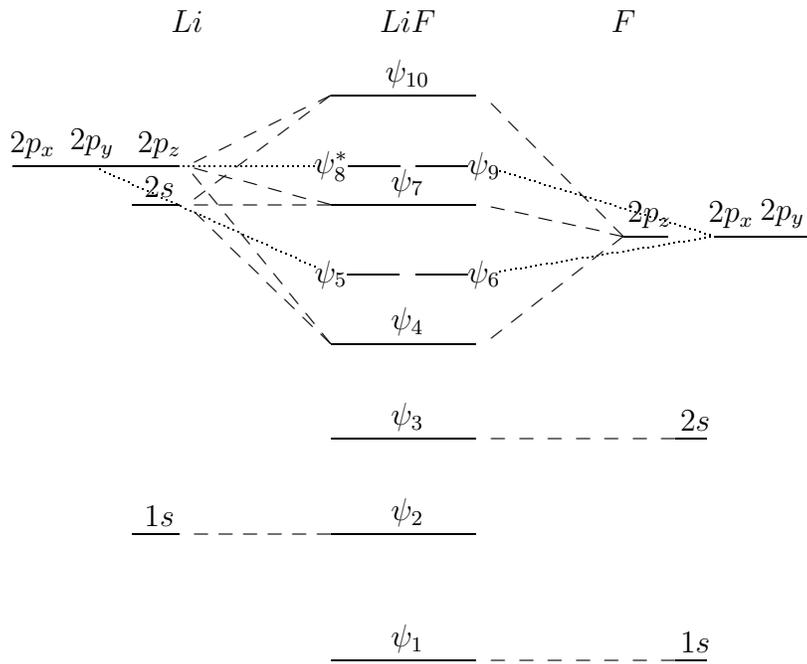


Figure 2: Diagramme de corrélation montrant la formation des premières OM de  $LiF$  à partir des OA de  $Li$  et de  $F$ .

- 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  $Li$ .

$$\psi_3 \simeq 2s_F$$

- Les orbitales  $2s$  et  $2p_z$  de  $Li$  étant assez proches, elles vont contribuer de façon appréciable aux combinaisons linéaires (du type  $\sigma$ ) avec les orbitales  $2p_z$  de  $F$ . L'orbitale  $\sigma$  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  $\pi$  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:

hydrogéoïdes, on peut tirer le facteur d'écran  $\sigma$  ressentie 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 celà, la relation approchée

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

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

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

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  $\sigma$  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  $\sigma$  liante dans  $HF$
- celle de plus haute énergie est antiliante et s'apparenterait à l'OM  $\sigma$  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  $\sigma$  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  $X(= O^-)$ .

