
DIAGRAMME DE CORRELATION DE MOLÉCULES DIATOMIQUES (3) MOLECULES HOMONUCLEAIRES N_2 , O_2 et F_2

1) Combien d'électrons de valence contient chacune de ces molécules ? Quelles sont les OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ ? de symétrie π ?

2) Représenter schématiquement chaque molécule dans le formalisme de Lewis.

A) Molécules N_2 et F_2 :

3) Lancer un calcul d'optimisation de géométrie à l'aide de logiciel AMPAC. On utilisera la paramétrisation AM1.

Relever dans le fichier résultat (.out) :

- La longueur optimisée des liaisons
- La symétrie, l'énergie des OM et les coefficients LCAO

4) A partir des coefficients LCAO relevés dans le fichier résultat, représenter schématiquement les niveaux d'énergie des OM en y plaçant les électrons. Relier ces niveaux aux niveaux d'énergie des orbitales atomiques placés qualitativement de part et d'autre.

5) Remarquer la permutation des niveaux énergétiques $2\sigma_g$ et $1\pi_u$ entre N_2 et F_2 .

B) Molécule O_2 :

6) Tracer qualitativement le diagramme d'énergie des OM (l'ordre énergétique des OM est similaire à celui de la molécule F_2).

7) Placer les électrons sur le diagramme en respectant les règles de remplissage de Hund pour les orbitales moléculaires dégénérées :

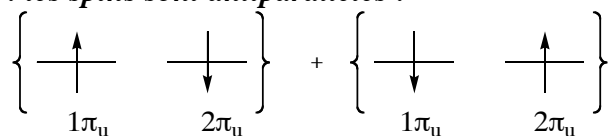
- les électrons se répartissent sur le maximum d'orbitales
- les spins sont parallèles

8) Combien la molécule O_2 possède-t-elle d'électrons célibataires ?

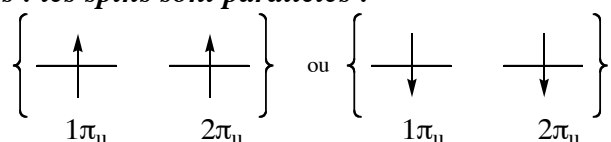
9) Vérification de la seconde règle de Hund

Si on ne tient pas compte de la seconde règle de Hund, il existe deux possibilités de remplissage pour les 2 OM π_u dégénérées :

1^{er} cas : les spins sont antiparallèles :



2^{ème} cas : les spins sont parallèles :



- le 1^{er} cas correspond à un état de spin appelé *état singulet*.
- le 2^{ème} cas correspond à un état de spin appelé *état triplet*.

Pour chacun des états de spin, lancer un calcul d'optimisation de géométrie avec la paramétrisation AM1 en spécifiant le mot-clé « BIRADICAL » dans le champ « ADDITIONAL KEYWORDS ».

Relever dans le fichier résultat (.out) :

- La longueur optimisée de la liaison
- L'énergie totale de la molécule
- La symétrie, l'énergie des OM et les coefficients LCAO

10) A partir des coefficients LCAO, vérifier que le diagramme tracé à la question 6 est correct.

11) Comparer les énergies totales moléculaires dans les deux états de spin, et déduire quelle est la forme la plus stable.

C) Pour les 3 molécules :

12) Donner la configuration électronique de valence de chaque molécule.

13) L'ordre de liaison (ODL) définit le nombre de liaisons covalentes dans une molécule diatomique de la manière suivante :

$$ODL = \frac{\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants}}{2}$$

Calculer l'ODL de chaque molécule. Le résultat est-il cohérent avec les différentes longueurs de liaisons données par l'optimisation de géométrie ?

14) Que peut-on dire du modèle de Lewis dans le cas de la molécule O₂ ?

15) Donner le caractère dia ou para-magnétique de chaque molécule.