

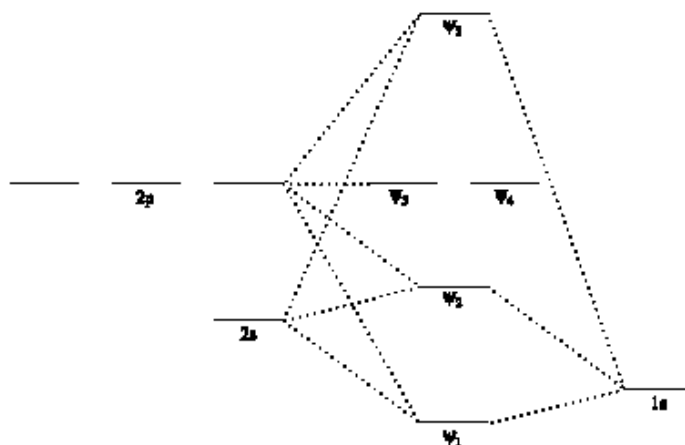
V. Molécules diatomiques

V.1. Molécule LiH

1) Donner la configuration électronique des atomes Li et H dans leur état fondamental, en schématisant l'occupation des orbitales à l'aide de cases quantiques. Indiquer le nombre d'OA de valence et d'électrons de valence de chaque atome.

2) Quelles sont les OA de valence susceptibles de former des OM de symétrie σ ? de symétrie π ? Justifier.

3) On donne ci-dessous un schéma qualitatif du diagramme d'interaction entre les OA de valence des deux atomes donnant lieu à la formation des orbitales moléculaires



Indiquer la symétrie (σ ou π) de chaque OM, et placer les électrons de valence sur les différents niveaux énergétiques.

4) Peut-on prévoir, en fonction du remplissage des OA sur le diagramme, le sens et l'importance du déplacement du nuage électronique entre les atomes Li et H ? Justifier.

5) On donne ci-dessous les coefficients LCAO de la molécule LiH. Schématiser qualitativement la forme de chaque OM en fonction des contributions des différentes OA. Indiquer pour chaque OM la nature (liante, non liante, anti-liante) du couplage entre les différentes OA.

ROOT NO.		1	2	3	4	5
		-8.865	.873	2.628	2.628	5.914
		1 SI	2 SI	1 PI	1 PI	3 SI
s Li	1	.4141	.7858	.0000	.0000	-.4594
Px Li	1	.3307	-.6001	.0000	.0000	-.7283
Py Li	1	.0000	.0000	-.6748	.7380	.0000
Pz Li	1	.0000	.0000	-.7380	-.6748	.0000
s H	2	.8480	-.1497	.0000	.0000	.5084

6) Calculer les populations électroniques portées par les orbitales atomiques de Li et H. En déduire la charge partielle portée par chaque atome.

7) A partir du tableau des coefficients LCAO, écrire l'expression de ψ_1 en fonction des différentes OA.

8) L'OM ψ_1 peut également s'écrire comme la combinaison linéaire de l'OA 1s de H et d'une orbitale hybride χ_{Li} centrée sur Li :

$$\psi_1 = C_A 1s_H + C_B \chi_{Li}$$

Donner la nature (sp, sp^2 , sp^3) de l'hybride χ_{Li} .

9) En identifiant les 2 expressions de l'OM ψ_1 et en utilisant la propriété de normalisation de ψ_1 , déterminer la valeur des coefficients C_A et C_B (on négligera le recouvrement entre $1s_H$ et χ_{Li}).

10) En déduire l'expression de χ_{Li} en fonction des OA 2s et 2p de Li.

V.2. Molécule BeH

On donne ci-dessous les OM normalisées de BeH exprimées comme combinaisons linéaires des orbitales atomiques de valence. Ces OM ne décrivent que les électrons de valence de la molécule. La molécule est positionnée sur l'axe Ox (Be est à gauche de H). Chaque colonne est relative à une orbitale moléculaire. La première ligne donne l'énergie de chaque orbitale moléculaire (en Hartree).

OA \ ϵ_i (u.a.)	-1.1644	-0.3490	-0.2727	-0.2727	-0.1085
$1s_H$	0.8283	-0.1816	0.0000	0.0000	0.5300
$2s_{Be}$	0.4304	0.8120	0.0000	0.0000	-0.3943
$2p_x_{Be}$	0.3587	-0.5547	0.0000	0.0000	-0.7508
$2p_y_{Be}$	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
$2p_z_{Be}$	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000

- **A** – Montrer par un schéma qualitatif que la première OM notée Φ_1 est la combinaison d'une orbitale hybride Ψ_{sp1} de Be et de l'orbitale 1s de l'hydrogène. On écrit alors :

$$\Phi_1 = C_1 \Psi_{sp1} + C_2 \Psi_{1sH}$$

a - Quelle est la valeur du coefficient C_2 ?

b - En supposant que l'hybride $sp1$ et l'orbitale 1s de H sont orthogonales, utiliser la relation de normalisation de l'OM pour déterminer la valeur de C_1 .

c - En déduire la valeur de l'angle d'hybridation défini dans la question A.

- **B** – Répondre aux mêmes questions qu'en **A** pour la deuxième orbitale moléculaire. On prendra une fonction Ψ_{sp2} pour décrire l'hybride sur Be.
- **C** – Les deux orbitales hybrides que l'on vient de déterminer sont-elles orthogonales ? Justifier.

V.3. Diagramme de corrélation de l'ion OH⁻

Un calcul Hartree-Fock sur l'ion OH⁻ a été réalisé en ne tenant compte que des électrons de valence de O et H. Les énergies des OA sont en u. a. :

$$2s_O = -1,17 \qquad 2p_O = -0,57 \qquad 1s_H = -0,50$$

OM	1	2	3	4	5
E (OM)	-1,4645	-0,8286	-0,57	-0,57	0,2369
2s _O	-0,8848	-0,3803	0,0000	0,0000	0,2692
2p _{xO}	-0,0815	0,6952	0,0000	0,0000	0,7142
2p _{yO}	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000	0,0000
2p _{zO}	0,0000	0,0000	0,0000	1,0000	0,0000
1s _H	-0,4588	0,6099	0,0000	0,0000	-0,6462

On donne ci-dessus les coefficients des OA dans chacune des OM ainsi que les énergies de ces OM. Sur quel axe est placée la molécule? Quelle est son orientation ?

Tracer le diagramme de corrélation de OH⁻. Quelles sont les OM de symétrie σ et π ? Effectuer le remplissage des OM pour obtenir la configuration fondamentale et donner l'état de spin de cet ion dans son état fondamental. Représenter schématiquement les différents couplages des OA dans chaque OM occupée en précisant leur nature et identifier les OM globalement liantes, non liantes et antiliantes (justifier).

V.4. Diagramme de corrélation de la molécule N₂

On considère la molécule N₂ composée de 2 atomes appelés NA et NB. Pour décrire sa structure électronique on applique la méthode des orbitales moléculaires (OM) dans le cadre de l'approximation LCAO appliquée aux seuls électrons de valence. Le tableau suivant reporte les coefficients LCAO de chaque orbitale moléculaire. On y donne également les énergies (en u.a.) de ces OM. La molécule est placée sur l'axe Ox, NA est avant NB.

- **A** - Combien d'électrons de valence contient cette molécule ? Représenter schématiquement les niveaux d'énergie des OM et y placer les électrons; relier ces niveaux aux niveaux d'énergie des orbitales atomiques placés (qualitativement) de part et d'autre.
- **B** - Calculer les indices de liaison entre OA appartenant à des atomes distincts **pour chaque orbitale moléculaire occupée** (sans faire la sommation sur les OM); et tenant compte **en outre** du signe conventionnel du recouvrement entre OA, en déduire la nature liante ou antiliante des recouvrements dans chaque OM occupée. Sachant que N₂ possède une liaison triple (2 liaisons π et une liaison σ), utiliser les résultats obtenus pour identifier

les OM responsables des liaisons π . Cette identification est elle aussi aisée pour la liaison σ ?

- **C** - Calculer pour l'état fondamental les indices de liaison totaux entre chaque orbitale atomique appartenant à des atomes distincts. De la même manière que précédemment, en déduire le caractère liant, non liant ou antiliant de ces recouvrements (tenant donc compte des indices calculés et du signe du recouvrement).

n° OM E(OM)	1	2	3	4	5	6	7	8
	-1,59	-0,93	-0,75	-0,75	-0,67	0,21	0,21	0,52
2s _{NA}	-0,6447	0,5866	0,00	0,00	0,2904	0,00	0,00	0,3949
2p _{xNA}	-0,2904	-0,3949	0,00	0,00	-0,6447	0,00	0,00	0,5866
2p _{yNA}	0,00	0,00	0,7071	0,00	0,00	0,7071	0,00	0,00
2p _{zNA}	0,00	0,00	0,00	0,7071	0,00	0,00	0,7071	0,00
2s _{NB}	-0,6447	-0,5866	0,00	0,00	0,2904	0,00	0,00	-0,3949
2p _{xNB}	0,2904	-0,3949	0,00	0,00	0,6447	0,00	0,00	0,5866
2p _{yNB}	0,00	0,00	0,7071	0,00	0,00	-0,7071	0,00	0,00
2p _{zNB}	0,00	0,00	0,00	0,7071	0,00	0,00	-0,7071	0,00

V.5. Diagramme de corrélation de la molécule HF.

On donne les orbitales moléculaires de la molécule HF ainsi que leurs énergies. Ces orbitales sont construites sur la base des orbitales atomiques de valence de ces deux atomes. La molécule est placée sur l'axe Ox ; F est à gauche de H.

$$\begin{aligned}
 \Psi_1 &= 0.91940 \, 2s_F + 0.11598 \, 2p_{xF} + 0.37584 \, 1s_H & E_1 &= -49.75 \text{ eV} \\
 \Psi_2 &= 0.29467 \, 2s_F - 0.83602 \, 2p_{xF} - 0.46286 \, 1s_H & E_2 &= -17.22 \text{ eV} \\
 \Psi_3 &= 2p_{yF} & E_3 &= -14.09 \text{ eV} \\
 \Psi_4 &= 2p_{zF} & E_4 &= -14.09 \text{ eV} \\
 \Psi_5 &= -0.26053 \, 2s_F - 0.53630 \, 2p_{xF} + 0.8028 \, 1s_H & E_5 &= +6.70 \text{ eV}
 \end{aligned}$$

- **A** - Combien d'électrons de valence décrit-on ?
- **B** - Déterminer le caractère liant, non liant ou antiliant de ces 5 OM. On considèrera le signe du recouvrement et le produit des coefficients LCAO
- **C** - Placer relativement les niveaux d'énergie de ces OM. Y placer les électrons.
- **D** - Compte tenu du caractère liant, ou antiliant des couplages d'OA, et de l'électronégativité relative des deux atomes, placer qualitativement les niveaux d'énergie des OA de part et d'autre des niveaux d'OM et établir le diagramme de corrélation. Justifier les réponses
- **E** - Calculer la charge partielle sur chaque atome (en fraction d'électron)