



## C22 – Édifices diatomiques de la seconde période du tableau périodique



- Construire et peupler le diagramme d'OM d'un édifice diatomique.
- Comparer les prévisions du modèle de Lewis et du modèle des OM (indice de liaison, propriétés magnétiques).
- Identifier la symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  d'une OM et son caractère liant/anti-liant/non-liant.
- Proposer une représentation conventionnelle d'une OM tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système.
- Justifier la dissymétrie d'une OM obtenue par interaction d'OA centrées sur des atomes d'éléments différents.

Ce chapitre s'intéresse aux orbitales moléculaires des édifices diatomiques de la seconde période qu'ils soient homonucléaires ( $\text{Li}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{F}_2$ , ...) ou hétéronucléaires ( $\text{CO}$ ,  $\text{CN}^-$ , ...).

### 1. Édifice diatomique homonucléaire

#### 1.1. TRAVAIL PREPARATOIRE

##### Choix des orbitales à combiner

Seule l'interaction entre orbitales atomiques de la couche de valence est prise en compte. Ce fait entraîne la nécessité de démarrer l'étude par l'écriture de la configuration électronique de valence.

L'élément chimique A appartient à la seconde période du tableau périodique. La configuration électronique à l'état fondamental est de la forme :  $[\text{He}] 2s^\alpha 2p^\beta$ .

Les orbitales atomiques à combiner sont donc  $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$  et  $2p_z$  pour chaque atome (que celles-ci soient occupées ou vacantes !). La combinaison de ces huit OA (4 OA par atome) permet de **construire huit OM**.

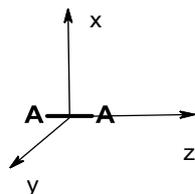
##### Identification des couples d'OA à combiner

- 1) **Critère de non-orthogonalité** : pour que deux OA puissent interagir, elles ne doivent pas être orthogonales. Autrement dit, leur recouvrement ne doit pas être nul.

Une méthode pour détecter les cas d'orthogonalité consiste à déterminer leurs propriétés de symétrie vis-à-vis de diverses opérations. Si deux OA ne partagent pas les mêmes propriétés de symétrie, alors leur recouvrement est nul et elles ne peuvent interagir.

À cet effet, il convient de se doter d'un repère : choisissons de placer son origine au milieu du segment AA et dotons-le d'une base orthogonale.

L'édifice est symétrique par rapport aux plans  $xy$ ,  $yz$  et  $xz$ . Étudions les symétries des OA par rapport à ces plans.



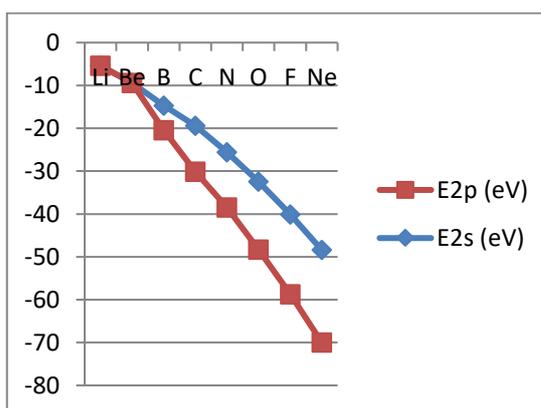
Adroite		Agauche	
$2s_a$		$2s_b$	
$2p_{xa}$		$2p_{xb}$	
$2p_{ya}$		$2p_{yb}$	
$2p_{za}$		$2p_{zb}$	

### Conclusion partielle après utilisation du critère de non-orthogonalité

Interactions envisageables en tenant compte du seul critère de symétrie :

2) **Critère d'énergie** : deux OA peuvent être combinées si elles sont suffisamment proches en énergie

Élément	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
$E_{2s}$ (eV)	-5,4	-9,4	-14,7	-19,4	-25,6	-32,4	-40,1	-48,4
$E_{2p}$ (eV)	-3,5	-5,2	-5,7	-10,7	-12,9	-15,9	-18,6	-21,6
Ecart	1,9	4,2	9,0	8,7	12,7	16,5	21,5	26,8



### Conclusion après utilisation du critère énergétique

Interactions prises en compte pour la construction du diagramme d'OM :

## 1.2. CONSTRUCTION DU DIAGRAMME SIMPLE (OU NON-CORRELE)

Le qualificatif « simple » est utilisé pour indiquer que les **interactions 2s/2p sont négligées** (ce cas concerne les éléments oxygène, fluor et néon). Le diagramme est par conséquent construit en considérant exclusivement des interactions entre deux orbitales atomiques. Les résultats établis au précédent chapitre peuvent être dès lors transposés à cette étude.

### Recouvrement latéral/axial des orbitales p

Pour des distances internucléaires égales, le recouvrement latéral de deux OA 2p est plus faible que le recouvrement axial entre elles. Les OM  $\pi/\pi^*$  sont plus proches en énergie que les OM  $\sigma/\sigma^*$  puisque la différence d'énergie entre OM liante et anti-liante est proportionnelle au rapport  $S^2$ .



**Construire le diagramme d'OM simple d'une entité  $A_2$ .**

**Déterminer l'indice de liaison pour les entités  $O_2$ ,  $F_2$  et  $Ne_2$ .**

**Prévoir les propriétés magnétiques de ces entités. Comparer la prévision au résultat expérimental obtenu pour le dioxygène (<http://www.youtube.com/watch?v=KcGEev8qulA>)**

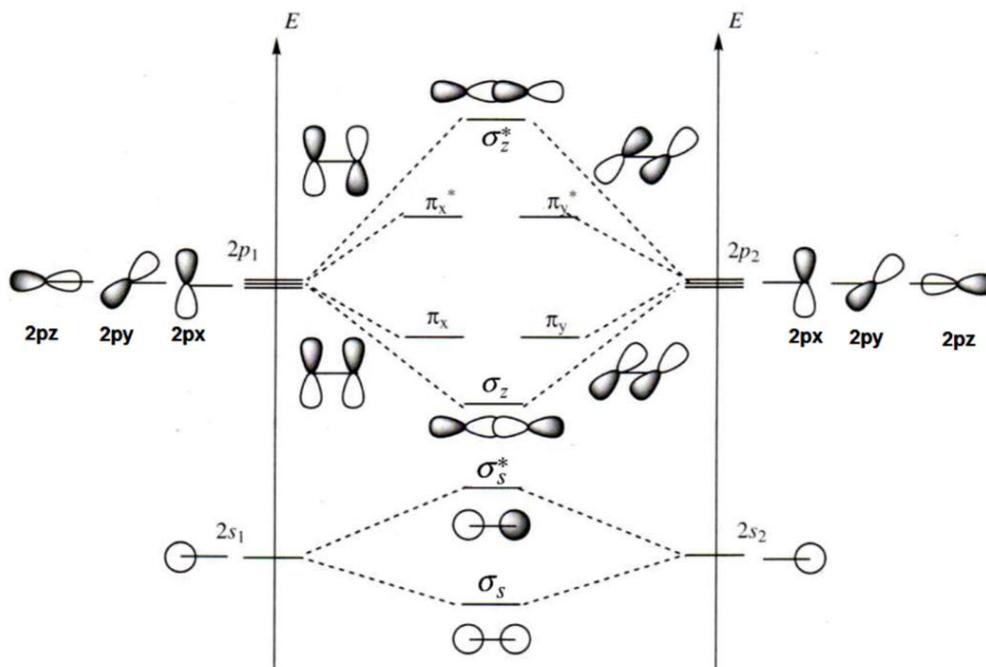
## Diagramme

### Configurations électroniques :

	<b>O<sub>2</sub></b>	<b>F<sub>2</sub></b>	<b>Ne<sub>2</sub></b>
Configuration électronique			
Indice de liaison			
Propriétés magnétiques			

### Comparaison avec les prévisions du modèle de Lewis

Un diagramme « propre » au cas où :



Lien entre prévisions qualitatives et surfaces d'isodensité calculées

OM $\sigma$	Combinaison des OA	Surface d'isodensité	OM $\pi$	Combinaison des OA	Surface d'isodensité
$\sigma_z^*$			$\pi_y^*$		
$\sigma_z$			$\pi_x^*$		
$\sigma_s^*$			$\pi_y$		
$\sigma_s$			$\pi_x$		



On peut noter qu'au sein du groupe des OM  $\sigma$  d'une part, et au sein du groupe des OM  $\pi$  d'autre part, le nombre de surfaces nodales augmente avec l'énergie.

### Évolution de l'indice de liaison dans le cas de l'ajout ou du retrait d'électrons

Il s'agit ici de comparer les longueurs de liaison dans  $O_2$ ,  $O_2^+$ ,  $O_2^-$  et  $O_2^{2-}$ . Lorsqu'un retrait d'électron doit être effectué, celui-ci est retiré dans les OM de plus haute énergie.

	$O_2^+$	$O_2$	$O_2^-$	$O_2^{2-}$
Configuration électronique	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_{p_z}^2$ $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1}$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_{p_z}^2$ $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*1} \pi_y^{*1}$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_{p_z}^2$ $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*1}$	$\sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_{p_z}^2$ $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^{*2} \pi_y^{*2}$
Indice de liaison	2,5	2	1,5	1
Longueur de liaison mesurée (pm)	112	121	126	149

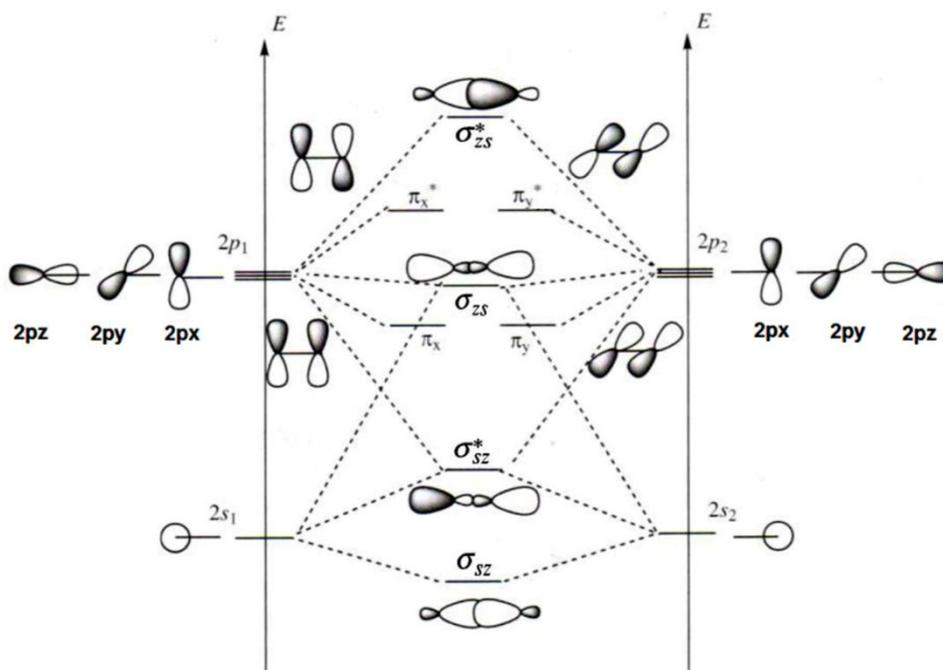


L'indice de liaison est directement corrélé à la longueur de la liaison et à son énergie pour un couple d'atomes donnés. L'ajout d'électron dans une OM anti-liante affaiblit la liaison entre les deux atomes alors qu'un retrait la renforce.

Dans le cas du dioxygène, le diagramme simple suffit pour rendre compte d'un certain nombre de cette espèce chimique. L'approximation visant à négliger les interactions  $2s/2p_z$  pour cet édifice apparaît validée par les résultats expérimentaux.

### 1.3. DIAGRAMME CORRELE

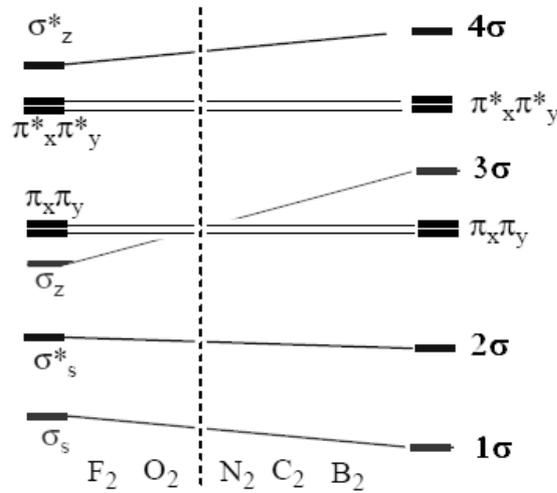
Le qualificatif « corrélé » est utilisé pour indiquer que les **interactions  $2s/2p$  sont prises en compte** (ce cas concerne les éléments lithium, béryllium, bore, carbone et azote situés au début de la période, en lien avec un écart d'énergie faible entre les sous-couches  $2s$  et  $2p$ ). La représentation des OM n'est pas une exigence du programme.





### Différences entre les diagrammes simple et corrélé

Sur le plan énergétique, on note une inversion : une OM  $\sigma$  s'intercale entre les niveaux  $\pi$  et  $\pi^*$ .



### Représentations des OM issues d'une interaction à 4 OA

Il n'est pas question ici de prévoir « à la main » la représentation des OM lorsqu'elles sont issues d'une interaction entre plus de deux OA. Ces OM s'expriment comme combinaison linéaire des OA  $2s_a$ ,  $2p_{za}$ ,  $2s_b$  et  $2p_{zb}$  :

$$\varphi = C_1 \cdot 2s_a + C_2 \cdot 2s_b + C_3 \cdot 2p_{za} + C_4 \cdot 2p_{zb}$$

Si des considérations de symétrie permettent d'affirmer que  $C_1^2 = C_2^2$  et que  $C_3^2 = C_4^2$ , il n'est pas possible de prévoir simplement, sans calcul, les contributions relatives des OA de type s et  $p_z$ .

Les représentations ci-dessous ont donc été obtenues après calcul des coefficients de la combinaison linéaire à l'aide d'un logiciel de simulation par exemple :

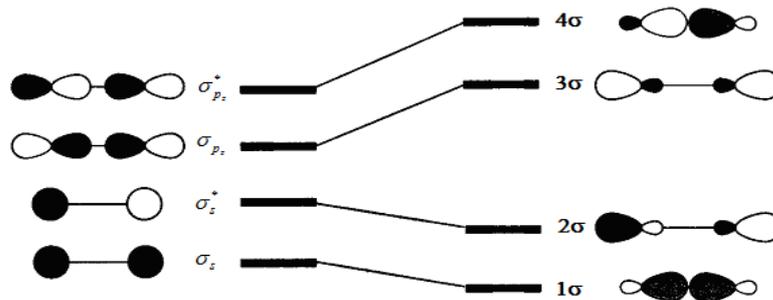


Diagramme simple → Diagramme corrélé



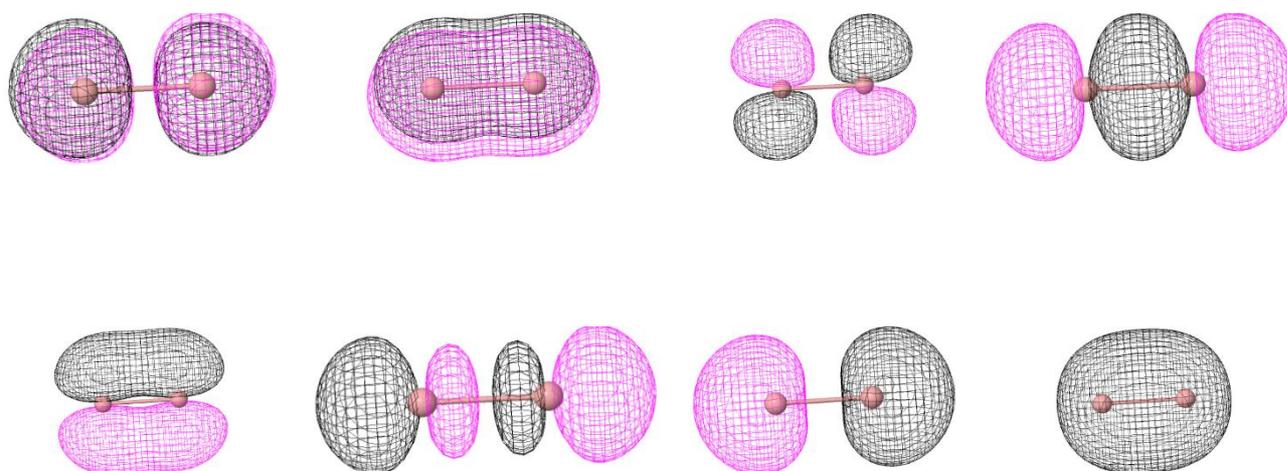
Justifier que les OM  $2\sigma$  et  $3\sigma$  sont parfois considérées comme quasi non liantes.



Montrer que l'OM  $1\sigma$  peut être vue comme une combinaison de deux OM du diagramme simple.



Les courbes d'isodensité calculées des OM de l'entité de dibore  $B_2$  (tirées de la banque Orbimol) sont répertoriées ci-dessous dans le désordre. Attribuer à chaque OM une courbe d'isodensité.



### Lien avec les données expérimentales

Molécule	$Li_2$	$Be_2$	$B_2$	$C_2$	$N_2$	$O_2$	$F_2$	$Ne_2$
$E_{2p} - E_{2s}$ (eV)	1,7	3,4	9,0	8,7	12,7	16,5	21,5	26,8
Diagramme	corrélé	corrélé	corrélé	corrélé	corrélé	simple	simple	simple
Indice de liaison	1	0	1	2	3	2	1	0
Longueur de liaison (pm)	267	-	159	124	110	121	141	-
Énergie de liaison ( $kJ \cdot mol^{-1}$ )	105	-	289	599	942	494	155	-
Magnétisme	dia	-	para	dia	dia	para	dia	-

Le cas du dibore est intéressant : les prévisions issues du peuplement d'un diagramme simple (6 électrons de valence à placer, 3 apportés par chaque atome de bore) conduisent à prévoir un comportement diamagnétique pour le dibore, alors que l'expérience montre son paramagnétique. Le diagramme corrélé est cohérent avec ce résultat.

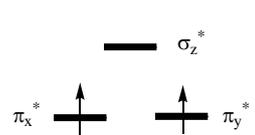
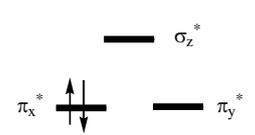
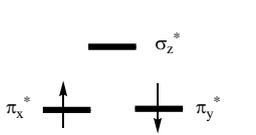
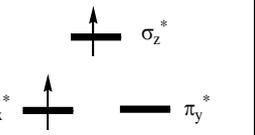
Ceci permet d'illustrer les limites de l'approximation consistant à négliger l'interaction s/p lorsque les sous-couches correspondantes sont proches en énergie.

## Complément : État singulet, état triplet

On appelle spin électronique total  $S$ , la valeur absolue de la somme des moments magnétiques de spin  $m_s$  :

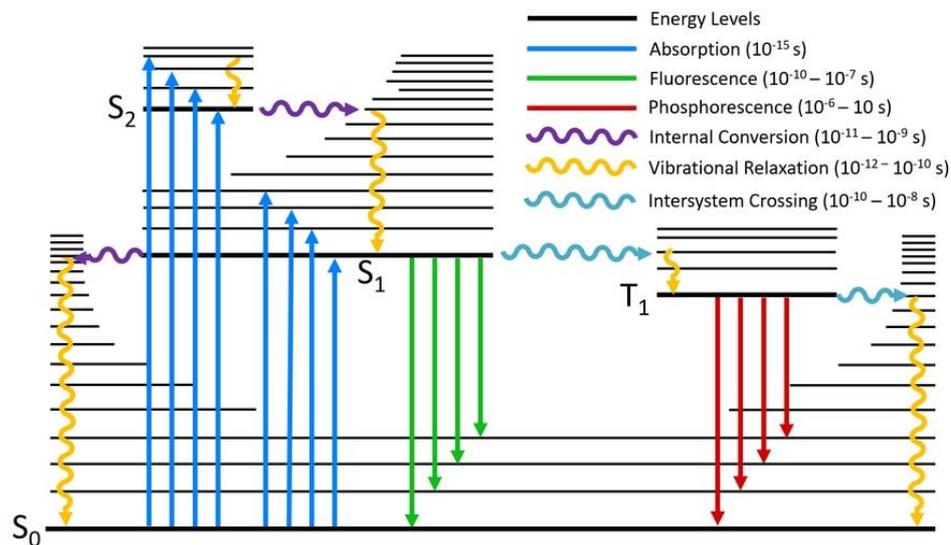
- Si  $S=0$ , l'état est dit **singulet**. C'est *notamment* le cas des entités ayant tous leurs électrons appariés. La majorité des molécules ont un état fondamental singulet. Les espèces sont dès lors diamagnétiques.
- Si  $S=1$ , l'état est dit **triplet**. Un état triplet est associé à la présence de deux électrons célibataires parallèles. Les entités à l'état triplet sont paramagnétiques.

Par exemple, pour le dioxygène, l'état fondamental est triplet alors que les états excités peuvent être singulet ou triplet selon la disposition des spins. Ces états excités ne sont pas d'énergies équivalentes.

État fondamental	Exemples d'états excités		
 <p>Singulet</p>	 <p>Singulet</p>	 <p>Singulet</p>	 <p>Triplet</p>

La distinction singulet/triplet est essentielle dans la compréhension des phénomènes de désexcitation radiative depuis un état excité. L'absorption d'un rayonnement se fait généralement à géométrie constante vers un état excité électronique, mais également un état excité vibrationnel. Après une relaxation vibrationnelle, la réémission de lumière s'opère soit depuis le premier état excité singulet (on parle de fluorescence), soit depuis le premier état excité triplet (on parle de phosphorescence).

La phosphorescence suppose un changement d'état de spin électronique dont le temps caractéristique influe sur la durée du phénomène de désexcitation radiative. Le temps caractéristique d'une désexcitation par phosphorescence est supérieur à celui d'une désexcitation par fluorescence.



**Diagramme de Perrin-Jablonski**

## 2. Édifice diatomique hétéronucléaire

Un seul exemple d'édifice diatomique hétéronucléaire est abordé (le monoxyde de carbone CO). D'autres seront développés en TD.

### Travail préparatoire

- **Choix d'un repère**  
L'origine du repère est placée au barycentre de l'entité CO. L'axe des z correspond à l'axe internucléaire.
- **Choix des OA à combiner**  
Les sous-couches de valence du carbone et de l'oxygène sont 2s et 2p. La construction des OM s'opère donc à partir de  $2 \times 4$  OA : le diagramme d'OM sera par conséquent constitué de 8 OM.
- **Identification des couples d'OA à faire interagir**
  - Sur la base du critère de symétrie, on dénombre :
    - deux interactions  $\pi$  à deux OA :  $2p_{yC}$  avec  $2p_{yO}$  et  $2p_{xC}$  avec  $2p_{xO}$
    - une interaction  $\sigma$  à 4 OA :  $2s_C$ ,  $2p_{zC}$ ,  $2s_O$ ,  $2p_{zO}$ .
  - Sur la base du critère énergie, il ne paraît pas possible de dissocier l'interaction à 4 orbitales en deux interactions à 2 orbitales :

	C	O
$E_{2s}$	- 19,4 eV	- 32,4 eV
$E_{2p}$	- 10,7 eV	- 15,9 eV

**Conclusion :** Le diagramme construit est de type corrélé pour le monoxyde de carbone.



La conclusion d'un diagramme corrélé est-elle en accord avec la banque de données Orbimol ?

Formule brute : CO

Charge : 0

Multiplicité de spin : 1

Nombre d'OM : 8

Occupation totale : 5

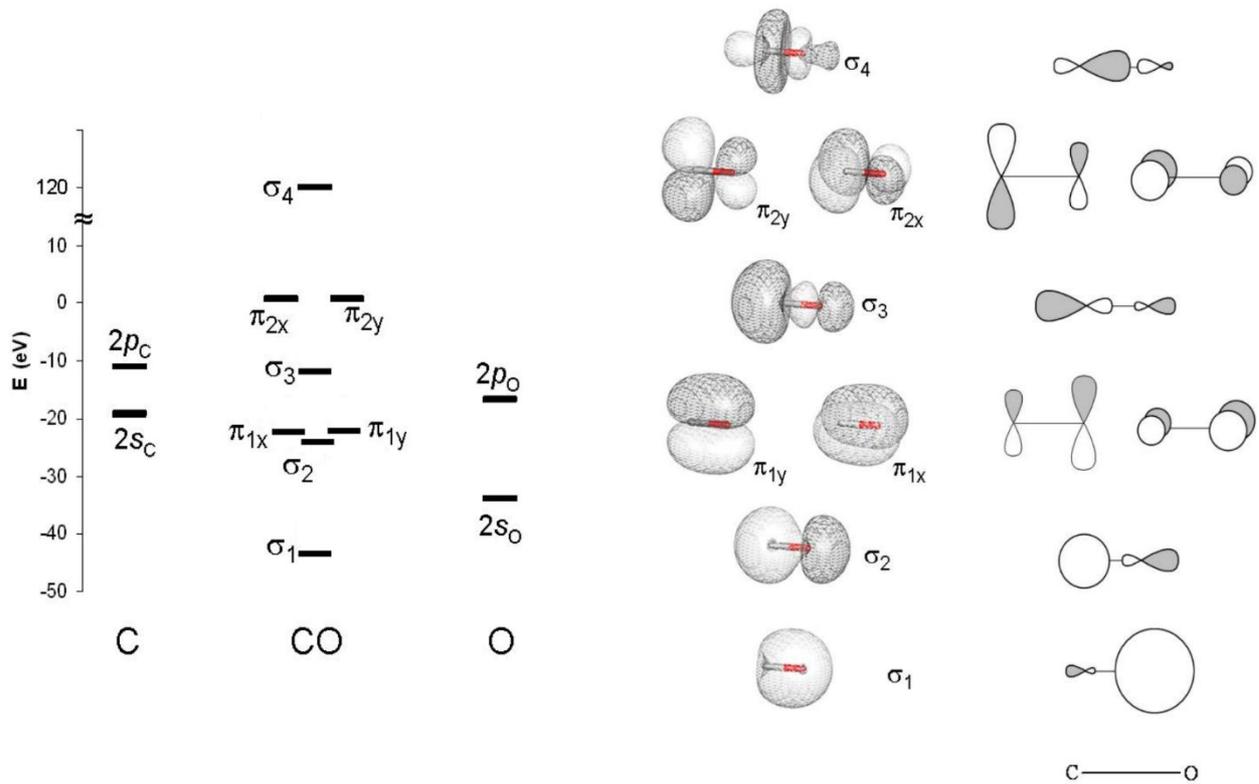
n°	occ	E(eV)	
8	—	5.369353	
6 à 7	— —	1.226962	BV
5	<span style="border: 1px solid red; padding: 2px;">↑↓</span>	-13.119704	HO
3 à 4	↑↓ ↑↓	-16.902361	
2	↑↓	-22.095657	
1	↑↓	-42.416586	

### Analyse du diagramme

La construction autonome du diagramme n'est pas attendue, d'autant que le positionnement énergétique des OM n'est pas accessible qualitativement. L'utilisation d'un logiciel de modélisation s'impose.



Compléter le diagramme d'OM en faisant apparaître des traits de corrélation.  
Analyser les formes des OM (dissymétrie et contribution relatives, lien avec l'électronégativité).





### Guide général pour la construction ou l'analyse d'un diagramme d'OM

- Les OA qui interagissent doivent être non orthogonales et avoir des énergies voisines. Les cas d'orthogonalité peuvent être détectés par l'étude des symétries ou par observation des OA.
- L'interaction de  $N$  OA conduit à un diagramme présentant  $N$  OM.
- La déstabilisation d'une OM antiliante est généralement supérieure à la stabilisation de l'OM liante correspondantes. Dès lors, peupler une OM anti-liante tend à déstabiliser un édifice.
- Les OA orthogonales à toutes les autres ne participent pas aux interactions, elles restent inchangées (forme et énergie) et sont qualifiées d'OM non liantes.
- À OA similaires et distances internucléaires égales, l'intégrale de recouvrement est inférieure pour un recouvrement latéral  $\pi$  par rapport à un recouvrement axial  $\sigma$  : l'écart d'énergie entre les OM liante et anti-liante est moindre pour les OM  $\pi$  que pour les OM  $\sigma$  correspondantes.
- La position relative des OM dépend des énergies des OA de départ. Ce positionnement est souvent imprévisible sans logiciel de modélisation. Cependant, la tendance générale est :  
$$\text{liantes} < \text{non-liantes} < \text{anti-liantes}$$
- Une OM mettant en jeu deux OA d'énergies différentes est polarisée : l'OA énergétiquement la plus proche de l'OM contribue toujours plus fortement à cette OM. Ceci s'avère essentiel pour donner une interprétation orbitale au concept classique d'électronégativité.