



OM des édifices diatomiques

1 - INTERACTION DE 2 OA.



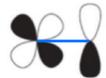
orthogonaux.



non orthogonaux / recouvrement latéral π / liant



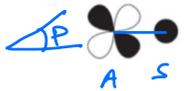
non orthogonaux / recouvrement axial σ / liant



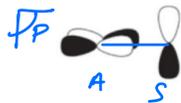
non orthogonaux / recouvrement latéral π / liant



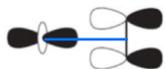
non orthogonaux / recouvrement axial σ / liant



orthogonaux.



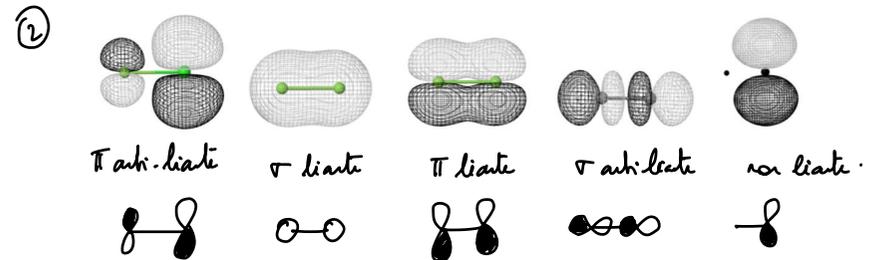
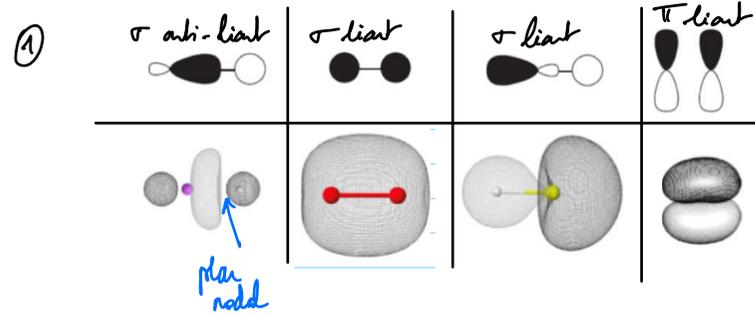
orthogonaux.



non orthogonaux / recouvrement axial σ / anti-liant

invariance par rotation
autour de l'axe intermédiaire.

2 - SURFACES D'ISODENSITE



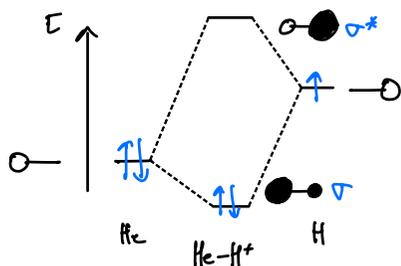
3. ON DU CATION HeH⁺

Configurations électroniques : $\left. \begin{array}{l} H: 1s^1 \\ He: 1s^2 \end{array} \right\} \text{OA à combiner } 1s_H \text{ et } 1s_{He}$

Représentations $\psi_1 = 0,89(1s_{He}) + 0,20(1s_H) \Rightarrow$ 
 $\psi_2 = 0,80(1s_{He}) - 1,17(1s_H) \Rightarrow$ 

l'OA la + proche en énergie contribue le plus à l'ON.

ψ_1 est l'ON liante \rightarrow + développé sur He \Rightarrow + proche de s_{He}
 ψ_2 est l'ON anti-liante \rightarrow + développé sur H \Rightarrow + proche de s_H



ψ_1 + borné que ψ_2 (liante vs anti-liant)

$IL = \frac{2-0}{2} = 1 \Rightarrow$ analogie avec 1 édifice à liaison simple

L'anion HeH⁻ ne peut exister car l'ajout de 2e⁻ dans l'ON anti-liante ψ_2 déstabiliserait + l'édifice que ne le stabilise les 2 e⁻ dans l'ON liante ψ_1 .

1. Ce n'est pas le signe \ominus dans la combinaison linéaire qui indique le caractère anti-liant.

Ex: $s_A - s_B$:  anti-liant

$p_{2A} - p_{2B}$:  liant.

Intégrale de recouvrement

l'ON est normée. Ainsi, $\iiint_{\text{espace}} \psi^2 d^3V = 1$.

$$\iiint_{\text{espace}} [C_1^2 \times (1s_{He})^2 + 2C_1C_2 (1s_{He})(1s_H) + C_2^2 \times (1s_H)^2] d^3V = 1$$

$$\Rightarrow C_1^2 \underbrace{\iiint_{\text{espace}} (1s_{He})^2 d^3V}_{=1 \text{ (} s_{He} \text{ normée)}} + 2C_1C_2 \underbrace{\iiint_{\text{espace}} (1s_{He})(1s_H) d^3V}_{\text{intégrale de recouvrement.}} + C_2^2 \underbrace{\iiint_{\text{espace}} (1s_H)^2 d^3V}_{=1 \text{ (} s_H \text{ normée)}} = 1$$

$$C_1^2 + 2C_1C_2 \cdot S + C_2^2 = 1$$

$$\Rightarrow S = \frac{1 - C_1^2 - C_2^2}{2C_1C_2}$$

$$\text{AN: } S = \frac{1 - (0,897)^2 - (0,202)^2}{2 \times 0,897 \times 0,202}$$

$$S = 0,54 \quad (0 \leq S \leq 1)$$

Rq: avec l'ON ψ_2 , puisque les coefficients C_1 et C_2 ont été introduits sans préjuger de leur signe.

$$S = \frac{1 - (0,798)^2 - (1,168)^2}{2 \times 0,798 \times (-1,168)} = 0,54$$

Il est normal de retrouver la même valeur puisque les OA combinées pour construire ψ_1 et ψ_2 sont les mêmes.

4- HYDURE DE LITHIUM.

- ① H intervenant par $1s$.
 Li $2s/2p_x/2p_y/2p_z$.



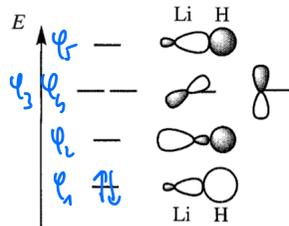
seuls les plans xz et yz ont des éléments de symétrie communs à l'édifice de deux atomes.

$(xz), (yz)$	$2s_{Li}$	$2p_{xLi}$	$2p_{yLi}$	$2p_{zLi}$	$1s_H$
	SS	SA	AS	SS	SS

non liants non liants

Entrache à 3 orbitales. $2s_{Li}/2p_{zLi}/1s_H$
 2 ont non liants.

- ② Li : $1e^-$ de valence
 H : $1e^-$ de valence \Rightarrow configurations $(\psi_n)^2$.



- ③ l'ont accueillant la e^- et fortement polarisée, avec une contribution largement majoritaire de l'hydrogène (comparez les coeff au carré).

$$\psi_1 = 0,333 (2s_{Li}) + 0,801 (1s_H)$$

\Rightarrow les seuls électrons de valence de LiH ont donc une probabilité de présence bien plus forte sur H que sur Li

$\Rightarrow Li-H \approx Li^{\oplus} H^{\ominus}$ (H^{\ominus} = ion hydure).

- ④ l'ont et normée. Ainsi, $\iiint_{espace} \psi^2 d^3V = 1$.

$$\iiint_{espace} [C_1^2 \times (2s_{Li})^2 + 2C_1C_2 (2s_{Li})(1s_H) + C_2^2 \times (1s_H)^2] d^3V = 1.$$

$$\Rightarrow C_1^2 \iiint_{espace} 2s_{Li}^2 d^3V + 2C_1C_2 \iiint_{espace} (2s_{Li})(1s_H) d^3V + C_2^2 \iiint_{espace} (1s_H)^2 d^3V = 1$$

$\underbrace{\hspace{10em}}_{=1 \text{ (} 2s_{Li} \text{ normée)}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{\text{intégrale de recouvrement.}} \quad \underbrace{\hspace{10em}}_{=1 \text{ (} 1s_H \text{ normée)}}$

$$C_1^2 + 2C_1C_2 \cdot S + C_2^2 = 1.$$

$$\Rightarrow S = \frac{1 - C_1^2 - C_2^2}{2C_1C_2}$$

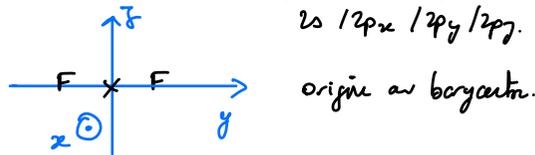
$$\text{AN: } S = \frac{1 - (0,333)^2 - (0,801)^2}{2 \times 0,333 \times 0,801}$$

$$\underline{S = 0,46.} \quad (0 \leq S \leq 1)$$

§ - Diagramme d'OT de F₂

① Configuration électronique du fluor : $1s^2 2s^2 2p^5$
 OA de la couche de valence
 $2s$ / $2p_x$ / $2p_y$ / $2p_z$

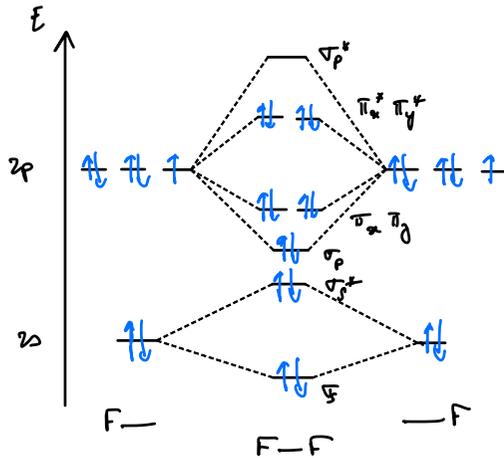
Repère



Analyse de symétrie

- intrachain à 4 OA ($2s_A$ et $2p_{zA}$ avec $2s_B$ et $2p_{zB}$)
- intrachain à 2 OA
 $2p_{xA}$ avec $2p_{xB}$ (π)
 $2p_{yA}$ avec $2p_{yB}$ (π)

Orbitales énergétiques E_{2s} et E_{2p} éloignés (fin de la période) $\Delta E_{2s,2p}$
 \Rightarrow intrachain $2s$ / $2p_y$ siglijore.
 \Rightarrow diagramme simple



Configuration électronique F₂
 $(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2 (\pi_g)^4 (\pi_g^*)^2$
 $(\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$

② $IL(F_2) = \frac{8-6}{2} = 1$ (analogie possible avec schéma Lewis $(\bar{F}-\bar{F})$)

F_2^+ : perte d'1 e dans une OA π^* anti-liante $IL(F_2^+) = \frac{8-5}{2} = 1,5$

F_2^- : ajout d'1 e dans une OA σ_p^* anti-liante $IL(F_2^-) = \frac{8-7}{2} = 0,5$

L'indice de liaison est un bon indicateur des caractéristiques de la liaison entre les 2 atomes.

lgr $l(F_2^+) < l(F_2) < l(F_2^-)$

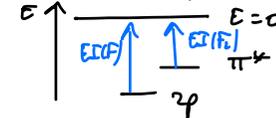
(+ IL élevé, + la liaison est forte et courte)

Plus magnétique F_2 diamagnétique ($S=0$)
 F_2^- et F_2^+ paramagnétique ($S=1/2$)

③ Les e^- les + faibles à extraire dans F₂ appartiennent au niveau σ_p , alors qu'ils appartiennent au niveau π^* dans F₂.

$E(\pi^*) > E_p$

L'état final de l'ionisation est le niveau d'énergie "zéro" (e^- à l'infini sans énergie cinétique)



④ le premier état excité sur la configuration $(\sigma_g)^2 (\sigma_g^*)^2 (\pi_g)^4 (\pi_g^*)^2$
 $(\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2 (\sigma_p^*)^1$

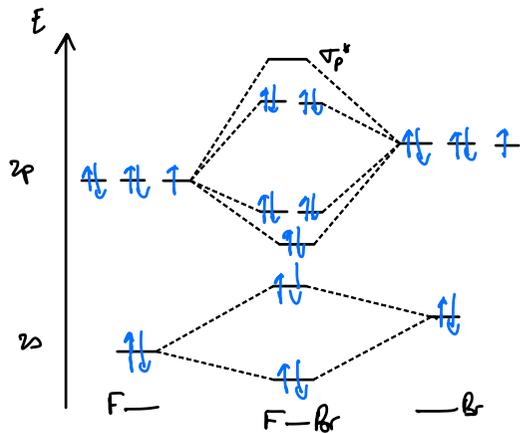
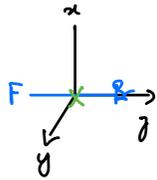
Le premier état excité a le même indice de liaison que F₂ mais un e⁻ est promu vers une OA σ^* : la déstabilisation est plus forte qu'il s'agit dans une π^* (à corps d'OA équivalents, le recouvrement σ est + fort qu' π)

6- EDIFICE DIATOMIQUES HÉTÉRONUCLÉAIRES.

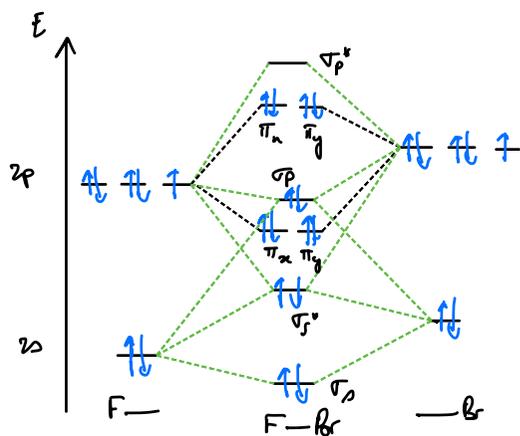
- ① Br et F sont des halogènes. Ils ont une configuration électronique de valence du type: $ns^2 np^5$
 $\rightarrow 7e^-$ de valence
 $\Rightarrow 14e^-$ de valence en tout pour BrF.

② Electronégativité $\chi_F > \chi_{Br} \Rightarrow E_{\text{OA valence}}(F) < E_{\text{OA valence}}(Br)$

③ Diag. simple

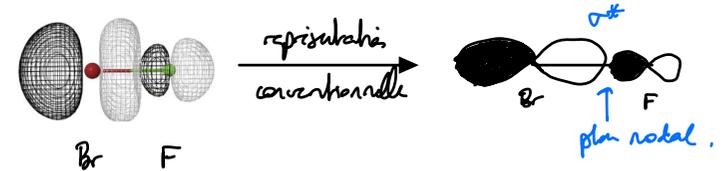


Diag. corrélié

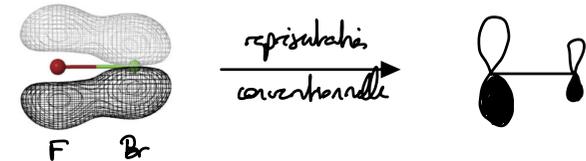


- ④ (a) Quel que soit le type de diagramme, la BV est l'OA σ_p^* .
 Cette OA est l'antiliante issue de la combinaison constructive des OA $2p_F$ et $4p_{z_{Br}}$ en opposition de phase.

La proximité en énergie que la OA $2p_F$ et $4p_{z_{Br}}$ rend ses contributions prépondérantes.
 Enfin, la OA de valence de Br étant + élevée, l'OA antiliante est + développée sur Br.



- ⑤ La bonne OA est une OA π liante (π_x avec nos notations).
 Cette fois, l'OA est + produ en énergie de niveau 2p du fluor.
 Car atome contribue plus à l'OA. n°4.



La probabilité de présence est plus forte dans le voisinage du fluor, en accord avec les prévisions classiques mettant en jeu l'électronégativité.

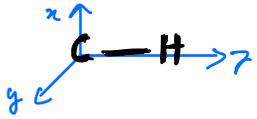
- ⑥ Dans le diagramme corrélié, le bon niveau est σ_p .

Dans le diagramme simple, le bon niveau est π .

Le diagramme d'OA de BrF peut donc être décrit à partir du modèle simple (contrairement à p/négligée)

7. ORBITALES MOLECULAIRES CH.

① H intervient par 1s.
C ——— 2s / 2p_x / 2p_y / 2p_z.



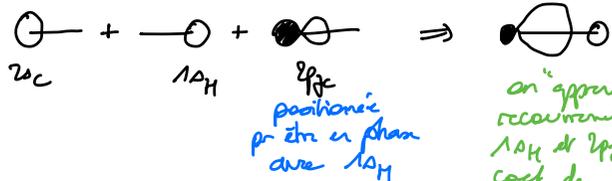
Seuls les plans xz et yz sont des éléments de symétrie communs à l'édifice et aux atomes.

(x _z), (y _z)	2s _C	2p _x C	2p _y C	2p _z C	1s _H
	SS	SA	AS	SS	SS
		non liant	non liant		

Entrées à 3 orbitales : 2s_C / 2p_zC / 1s_H

⇒ φ₃ et φ₄ sont les orbitales non liantes : φ₃ = 2p_xC (ou l'inverse) / φ₄ = 2p_yC

② φ₁ est la + basse en énergie : elle présente 1 recouvrement en phase de 1s_H avec 2s_C ⇒ φ₂ (on s'oppose par coeff de 1s_H et 2p_zC avec 2p_zC)

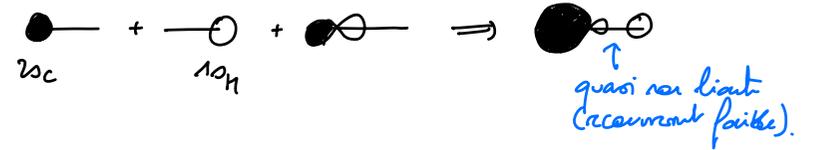


on apprend ici que le recouvrement en phase de 1s_H et 2p_zC implique des coeff de même signe

φ₅ est d'énergie supérieure : elle présente 1 recouvrement en opposition de phase entre 1s_H et 2s_C → signes coeff opposés / 1s_H et 2p_zC → signes coeff opposés → φ₅

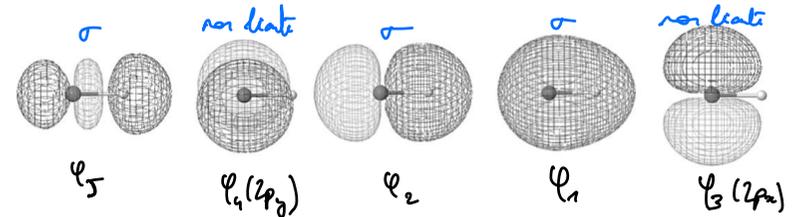


φ₂ et donc l'orb φ₄ : 1s_H en opposition de phase avec 2s_C en phase avec 2p_zC



quasi non liant (recouvrement faible).

③



on peut obtenir le nombre de plans nodaux par la somme des orbitales sigma et par ordre d'énergie et aussi faciliter l'attribution.

④ C apporte 4 e⁻ de valence / H en apporte 1 → configuration (φ₁)² (φ₂)² (φ₃ φ₄)¹ (φ₃ et φ₄ dégénérées)

⇒ 1 e⁻ célibataire ⇒ radical.

(modèle de Lewis : $\cdot\overset{\square}{\text{C}}-\text{H}$)

Rappel : la barre marque le manque d'1 doublet d'électrons par rapport à l'octet (4 doublets)

on ne compte pas la même chose dans des 2 cas.

charge formelle prend en compte le nombre d'électrons dans le voisinage d'un atome dans l'édifice par comparaison avec son état isolé

⑤ Spin total = 3/2 \Rightarrow 3 électrons célibataires.

Configuration prévue		Configuration réelle	
E(eV)		E(eV)	
-5,7	↑	-5,7	↑
-10,6	↑	-10,6	↑
-11,7	↑	-11,7	↑
-22	↑	-22	↑

Cela s'explique par la forte stabilisation d'échange entre e^- parallèles (par rapport aux répulsions induites par l'appariement de $2e^-$ dans la même O.N. ψ_i).
Ceci est permis par la proximité en énergie de O.N. ψ_i et ψ_j/ψ_k .

⑥ CH^+ perd un e^- dans une O.N. non liante. Ceci n'entraîne pas de déstabilisation ou de stabilisation particulière.

8. METHODE DES VARIATIONS.

① L'ON est cherchée sous la forme d'une combinaison de χ_1 et χ_2 .

$$\psi = C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2.$$

② L'équation de Schrödinger s'écrit $H(\psi) = E\psi$.

En la multipliant scalairement par ψ (à gauche), on obtient :

$$\psi \cdot H(\psi) = E\psi^2 \Rightarrow (C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2) H(C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2) = E\psi^2$$

linéarité de l'hamiltonien $\hookrightarrow C_1 (C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2) H(\chi_1) + C_2 (C_1 \chi_1 + C_2 \chi_2) H(\chi_2) = E\psi^2$

$$\Rightarrow C_1^2 \chi_1 H(\chi_1) + C_1 C_2 \chi_2 H(\chi_1) + C_1 C_2 \chi_1 H(\chi_2) + C_2^2 \chi_2 H(\chi_2) = E\psi^2.$$

Puis intégrer sur l'espace :

$$C_1^2 \alpha_1 + 2C_1 C_2 \beta + C_2^2 \alpha_2 = E \cdot (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S)$$

avec $\alpha_1 = \iiint_{\mathcal{V}} \chi_1 H(\chi_1) d^3V \approx \text{moyenne OA } \chi_1$

$\alpha_2 = \iiint_{\mathcal{V}} \chi_2 H(\chi_2) d^3V \approx \text{moyenne OA } \chi_2$

$\beta = \iiint_{\mathcal{V}} \chi_1 H(\chi_2) d^3V = \iiint_{\mathcal{V}} \chi_2 H(\chi_1) d^3V.$

$S = \iiint_{\mathcal{V}} \chi_1 \chi_2 d^3V$

③ Les meilleurs coefficients sont tels que $E(C_1, C_2)$ minimale

$$\left(\frac{\partial E}{\partial C_1}\right)_{C_2} = 0 \quad \text{et} \quad \left(\frac{\partial E}{\partial C_2}\right)_{C_1} = 0$$

$$C_1^2 \alpha_1 + 2C_1 C_2 \beta + C_2^2 \alpha_2 = E \cdot (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S)$$

Différentions l'expression.

* à C_2 constant

$$2C_1 dC_1 \alpha_1 + 2C_2 \beta dC_1 + 0 = dE \cdot (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S) + E (2C_1 dC_1 + 2C_2 S dC_1)$$

$$dC_1 (2C_1 \alpha_1 + 2C_2 \beta - 2C_1 E - 2C_2 E S) = dE (C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S).$$

$$\frac{dE}{dC_1} = \left(\frac{\partial E}{\partial C_1} \right)_{C_2} = \frac{2C_1(\alpha_1 - E) + 2C_2(\beta - ES)}{C_1^2 + C_2^2 + 2C_1 C_2 S}.$$

La dérivée s'annule si $C_1(\alpha_1 - E) + C_2(\beta - ES) = 0.$

* à C_1 constant

$$C_1(\beta - ES) + C_2(\alpha_2 - E) = 0.$$

Les coefficients sont alors solutions du système d'équations :

$$\begin{cases} C_1(\alpha_1 - E) + C_2(\beta - ES) = 0 \\ C_1(\beta - ES) + C_2(\alpha_2 - E) = 0 \end{cases}$$

qui admet une solution non triviale si le déterminant séculaire s'annule :

$$\begin{vmatrix} \alpha_1 - E & \beta - ES \\ \beta - ES & \alpha_2 - E \end{vmatrix} = 0 \quad \left(\text{cf cours ...} \right.$$

même équation par
une autre méthode)