

## Corrigé exercice 11

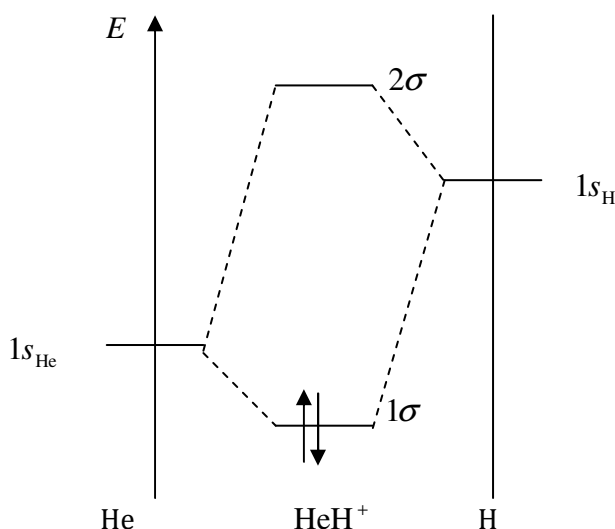
### OM DE MOLÉCULES DIATOMIQUES HÉTÉRONUCLÉAIRES

#### 1) Ion HeH<sup>+</sup>

a) On commence par tracer le diagramme d'OM de HeH<sup>+</sup>.

Comme l'hélium est situé à droite de l'hydrogène dans la même ligne,  $E(1s_{\text{He}}) < E(1s_{\text{H}})$ .

On construit alors le diagramme selon le principe vu dans le document « Interaction de deux OA différentes » :



Comme  $E(1s_{\text{He}}) < E(1s_{\text{H}})$ , l'OA liante  $1\sigma$  est plus proche en énergie de  $1s_{\text{He}}$  que de  $1s_{\text{H}}$  ; c'est pourquoi le coefficient de  $1s_{\text{He}}$  (0,877) est plus élevé que celui de  $1s_{\text{H}}$  (0,202) dans la combinaison linéaire conduisant à  $1\sigma$ .

Pour  $2\sigma$ , les coefficients sont opposés car l'OA est antiliante, mais en valeur absolue, le coefficient le plus élevé (1,168 > 0,798) est sur l'OA  $1s_{\text{H}}$ , plus proche en énergie de  $2\sigma$  que  $1s_{\text{He}}$ .

*Attention : une plus grande proximité énergétique n'implique un plus gros coefficient sur l'OA que pour les interactions à deux OA uniquement !*

b) On exprime la condition de normalisation (en notation « bracket ») pour  $1\sigma$  :

$$\langle 1\sigma | 1\sigma \rangle = 0,877^2 \langle 1s_{\text{He}} | 1s_{\text{He}} \rangle + 0,202^2 \langle 1s_{\text{H}} | 1s_{\text{H}} \rangle + 0,877 \times 0,202 (\langle 1s_{\text{He}} | 1s_{\text{H}} \rangle + \langle 1s_{\text{H}} | 1s_{\text{He}} \rangle) = 1$$

Or :

$$\langle 1s_{\text{He}} | 1s_{\text{He}} \rangle = 1 \text{ et } \langle 1s_{\text{H}} | 1s_{\text{H}} \rangle = 1 \text{ car les OA de départ sont normalisées ;}$$

$$\langle 1s_{\text{He}} | 1s_{\text{H}} \rangle = \langle 1s_{\text{H}} | 1s_{\text{He}} \rangle = S, \text{ définition de l'intégrale de recouvrement ;}$$

Donc :

$$0,877^2 + 0,202^2 + 2 \times 0,877 \times 0,202 \times S = 1, \text{ dont on tire :}$$

$$\boxed{S = 0,536}$$

*Remarque : on aurait aussi bien pu utiliser la condition de normalisation de  $2\sigma$  :*

$$\langle 2\sigma | 2\sigma \rangle = 0,798^2 + 1,168^2 - 2 \times 0,798 \times 1,168 \times S = 1, \text{ qui donne } S = 0,537.$$

c) On effectue le calcul demandé :

$$\langle 1\sigma | 2\sigma \rangle = 0,877 \times 0,798 + 0,202 \times (-1,168) + 0,877 \times (-1,168)S + 0,202 \times 0,798S = 0,0013 \text{ (on}$$

trouverait 0,0004 en prenant  $S = 0,537$ ).

On trouve que  $\langle 1\sigma | 2\sigma \rangle$  est de l'ordre du millième, ce qui correspond à la précision donnée sur les coefficients ; on peut donc considérer cette valeur comme nulle.

Les OM  $1\sigma$  et  $2\sigma$  sont normées et orthogonales : elles sont orthonormées.

## 2) Construction du diagramme d'OM de l'hydrure de lithium

a) L'OA  $1s_H$  peut se recouvrir avec les OA  $1s_{Li}$  et  $2s_{Li}$  car elles ont la même symétrie (sigma). Par combinaisons linéaires de ces **trois** OA, on construit donc

trois OM de symétrie sigma.

Cependant, l'OA  $1s_{Li}$  est une OA de cœur du lithium : l'écart énergétique avec  $1s_H$  est très important et le recouvrement très faible. On peut donc **négliger** l'interaction entre  $1s_H$  et  $1s_{Li}$  et le système des trois OM sigma se simplifie :

- l'OM = OA  $1s_{Li}$  quasiment **non liante** ;
- le système de deux OM liante  $\varphi_+$  et antiliante  $\varphi_-$ , formées par interaction des OA de valence  $1s_H$  et  $2s_{Li}$ .

b) - L'expression de l'OM liante est :  $\varphi_+ = a_H |1s_H\rangle + a_{Li} |2s_{Li}\rangle$ . On exprime alors la condition de normalisation de  $\varphi_+$  :

$$\langle \varphi_+ | \varphi_+ \rangle = a_H^2 \langle 1s_H | 1s_H \rangle + a_{Li}^2 \langle 2s_{Li} | 2s_{Li} \rangle + a_H \times a_{Li} (\langle 1s_H | 2s_{Li} \rangle + \langle 2s_{Li} | 1s_H \rangle) = 1$$

$$\langle \varphi_+ | \varphi_+ \rangle = a_H^2 + a_{Li}^2 + 2a_H a_{Li} \times S = 1$$

Or on sait que de  $a_H$  et  $a_{Li}$ , l'un est égal à  $a_1 = 0,333$  et l'autre à  $a_2$  à déterminer. L'expression précédente devient donc :

$$\langle \varphi_+ | \varphi_+ \rangle = a_1^2 + a_2^2 + 2a_1 a_2 \times S = 1, \text{ dont on tire l'équation du second degré :}$$

$$a_2^2 + 0,3084a_2 - 0,8891 = 0, \text{ qui admet deux solutions :}$$

$$a_2 = -1,110 \text{ ou } a_2 = +0,801$$

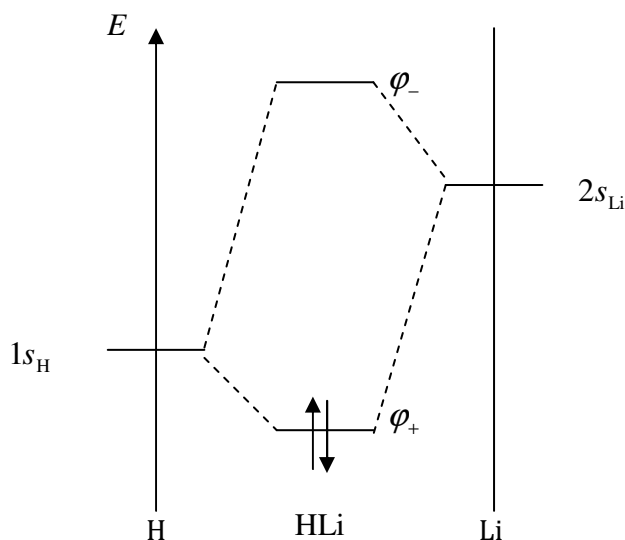
Or  $\varphi_+$  est une orbitale liante, donc  $a_1$  et  $a_2$  doivent être de même signe (ce qui traduit un recouvrement en phase des OA) :

$$a_2 = +0,801$$

- D'après les valeurs fournies par l'énoncé  $E(1s_H) < E(2s_{Li})$  (ce qui était prévisible puisque le lithium est situé sous l'hydrogène dans la classification). L'OA liante  $\varphi_+$  est donc plus proche en énergie de  $1s_H$  que de  $2s_{Li}$  ; on attend donc le plus gros coefficient sur  $1s_H$  pour construire l'OM  $\varphi_+$ . Donc

$a_2 = a_H$  et  $a_1 = a_{Li}$  :

$$\varphi_+ = 0,801 |1s_H\rangle + 0,333 |2s_{Li}\rangle$$



L'OM  $\varphi_+$  ayant un plus gros coefficient sur l'hydrogène, le doublet électronique assurant la liaison HLi possède une densité électronique plus grande du côté de l'hydrogène que du lithium. Cela traduit la polarité de la liaison :  $+\delta$  pour le lithium et  $-\delta$  pour l'hydrogène (c'est pourquoi on parle d'**hydrure**, le nombre d'oxydation est de  $-1$  pour l'hydrogène).

- L'expression de  $\varphi_-$  est :  $\varphi_- = b_2 \cdot |1s_H\rangle + b_1 \cdot |2s_{Li}\rangle$

On exprime alors le fait que  $\varphi_-$  est **normalisée** et **orthogonale** avec  $\varphi_+$  :

$$\begin{cases} \langle \varphi_- | \varphi_- \rangle = 1 = b_1^2 + b_2^2 + 2b_1b_2S \\ \langle \varphi_- | \varphi_+ \rangle = 0 = a_2b_2 + a_1b_1 + (a_1b_2 + a_2b_1)S \end{cases}$$

La seconde équation donne :  $b_1 = -\frac{b_2(a_2 + a_1S)}{a_1 + a_2S} = -1,357b_2$ , que l'on injecte dans la première :

$$1,585 \cdot b_2^2 = 1, \text{ qui admet deux solutions :}$$

$$b_2 = +0,794 \text{ (et donc } b_1 = -1,078) \text{ ou } b_2 = -0,794 \text{ (et donc } b_1 = +1,078)$$

Quelle que soit la solution retenue, le coefficient est plus élevé en valeur absolue sur  $2s_{Li}$  ( $b_1$ ), ce qui traduit bien la plus grande proximité énergétique de  $\varphi_-$  avec  $2s_{Li}$ .

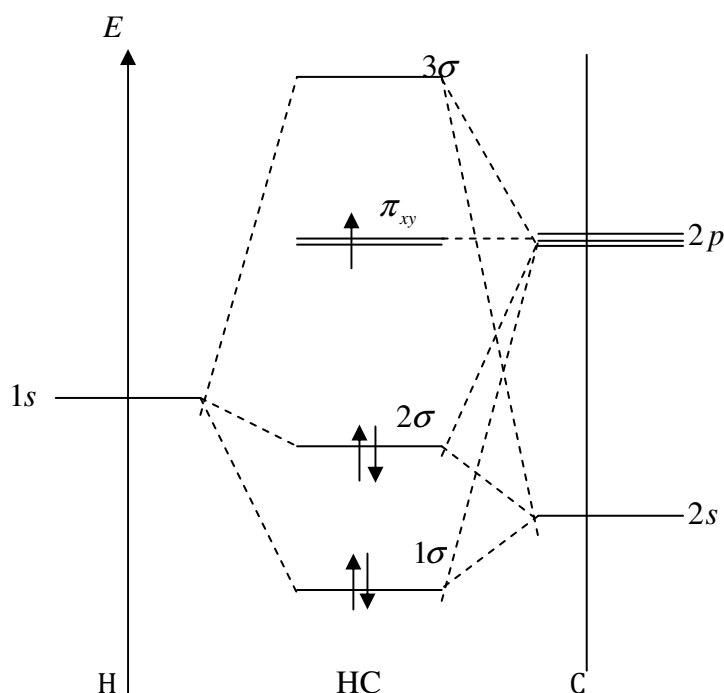
On peut alors choisir librement l'une ou l'autre des solutions qui traduisent la même situation physique : interactions en opposition de phase avec une plus forte contribution du lithium. Par exemple :

$$\boxed{\varphi_- = 0,794 \cdot |1s_H\rangle - 1,078 \cdot |2s_{Li}\rangle}$$

### 3) Radical CH

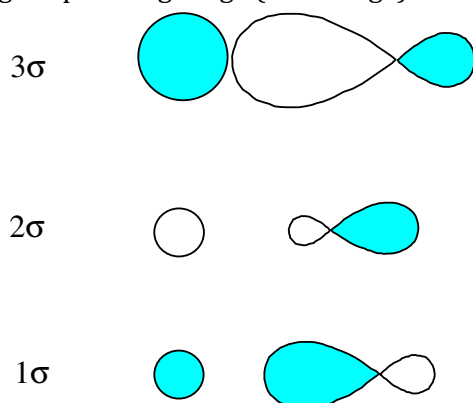
a) Les OM  $2p_x$  et  $2p_y$  du carbone restent **non liantes** car elles sont de symétrie pi et ne peuvent donc se recouvrir avec l'OA  $1s$  de l'hydrogène.

L'OA  $1s$  de l'hydrogène et les OA  $2s$  et  $2p_z$  du carbone forment le système de trois OM sigma :



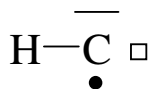
Configuration électronique de HC :  $1\sigma^2 2\sigma^2 \pi_{xy}^1$

b) Représentation schématique des OM : lorsque  $2s_C$  et  $2p_{zC}$  interviennent dans une combinaison, on les combine préalablement en tenant compte des coefficients. Puis on dessine les orbitales des deux atomes en tenant compte des signes pour le grisage (hachurage) et des coefficients pour la taille :



Les OA  $\pi_x$  et  $\pi_y$  sont les OA  $p_x$  et  $p_y$  de l'oxygène inchangées.

c) Structure de Lewis : il n'y a bien entendu pas assez d'électrons pour respecter l'octet sur le carbone. Après avoir écrit le doublet liant entre H et C, on pourrait hésiter quant à placer trois électrons célibataires autour de C ou bien un doublet et un électron célibataire. Au vu du diagramme d'OM, c'est cette dernière solution qui doit être retenue :



Le doublet liant est le doublet  $1\sigma$  (plutôt de caractère carbone, ce qui correspond au fait que le carbone est un peu plus électronégatif que l'hydrogène).

Le doublet  $2\sigma$  est quasiment non liant, comme on le voit sur la représentation schématique (très faible recouvrement) et possède une forte densité électronique sur le carbone : il correspond donc bien au doublet non liant sur C de la représentation de Lewis.

Enfin, l'électron célibataire est bien situé sur le carbone, puisqu'il occupe une OM  $\pi_x$  ou  $\pi_y$ , qui sont des OM rigoureusement non liantes.

d) CH porte un électron célibataire sur une OM pi : c'est donc un radical  $\pi$  !

e) Lors d'une ionisation, l'électron arraché est a priori l'électron célibataire depuis une OM  $\pi$ , car c'est l'électron le plus haut en énergie de la configuration.

Or cette OM étant non liante, cet électron ne participe absolument pas à la liaison chimique, c'est pourquoi le fait de l'arracher n'a pas de conséquence sur la longueur de la liaison.

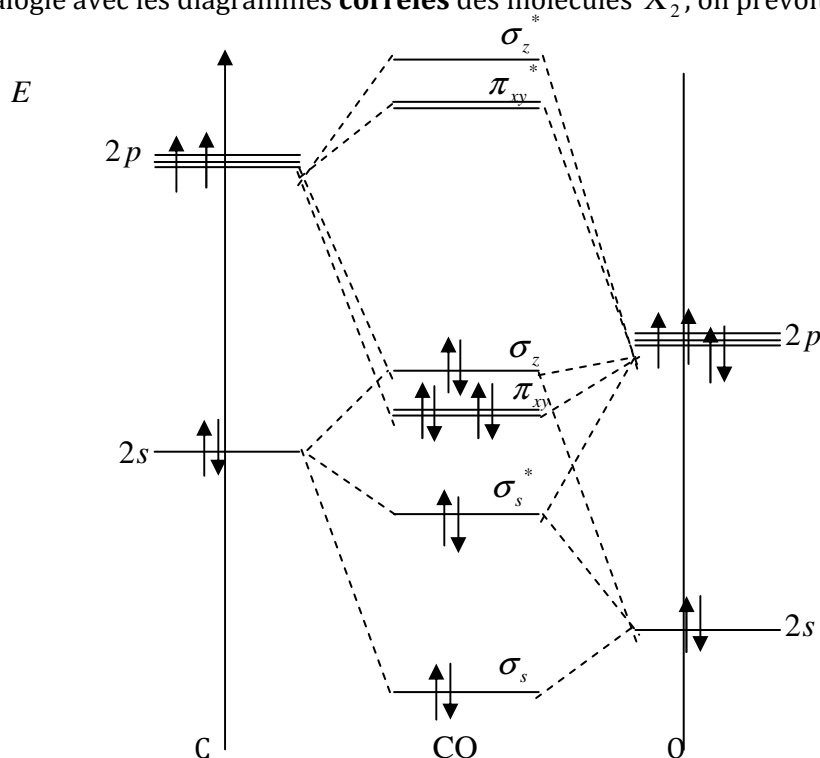
f) En spectroscopie ESCA, on attend un spectre constitué, dans l'ordre croissant des énergies :

- d'une raie sans structure fine de vibration pour l'arrachement de l'électron célibataire ;
- d'une raie avec peu ou pas de structure fine, correspondant aux électrons du doublet  $2\sigma$  ;
- d'un signal avec une structure fine développée, pour l'arrachement des électrons  $1\sigma$ , qui sont fortement liants.

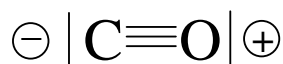
#### 4) Le monoxyde de carbone CO

a) L'oxygène étant situé à droite du carbone dans une même ligne, ses OA sont plus profondes que celles du carbone. L'OA  $2p_{zO}$  est ainsi proche en énergie de l'OA  $2s_C$ . On prévoit donc une forte corrélation  $s/p$ .

Par analogie avec les diagrammes **corrélés** des molécules  $X_2$ , on prévoit donc le diagramme suivant :



b) La structure de Lewis de CO montre bien une charge formelle négative sur le carbone, mais laisse penser à un moment dipolaire élevé :



En réalité, le moment dipolaire est très faible : 0,1 D. La représentation de Lewis ne montre donc pas correctement la répartition des électrons.

Pour étudier la densité électronique avec la théorie des orbitales moléculaires, il faudrait calculer précisément les différents coefficients des OA dans chaque OM. À ce stade, on peut seulement faire les remarques suivantes :

- L'OM  $\sigma_s$  est obtenue essentiellement par recouvrement des OA  $2s$  du carbone et de l'oxygène ; par proximité énergétique, on prévoit un coefficient bien plus élevé sur l'oxygène : ce doublet est porté surtout par l'oxygène.

Il en va de même pour les OM  $\pi_x$  ou  $\pi_y$  obtenues par recouvrements des OA  $p_x$  ou  $p_y$  : ces deux doublets sont portés majoritairement par O.

On a donc **six électrons portés majoritairement par l'oxygène**, ce qui correspond à son nombre d'électrons de valence.

- Les OM  $\sigma_s^*$  et  $\sigma_z$  étant fortement corrélées, on ne peut pas prévoir a priori les coefficients. Mais comme on sait que la molécule est quasiment apolaire et qu'on a déjà trouvé six électrons autour de O, on en déduit que les **quatre électrons  $\sigma_s^*$  et  $\sigma_z$  sont très majoritairement portés par le carbone**.

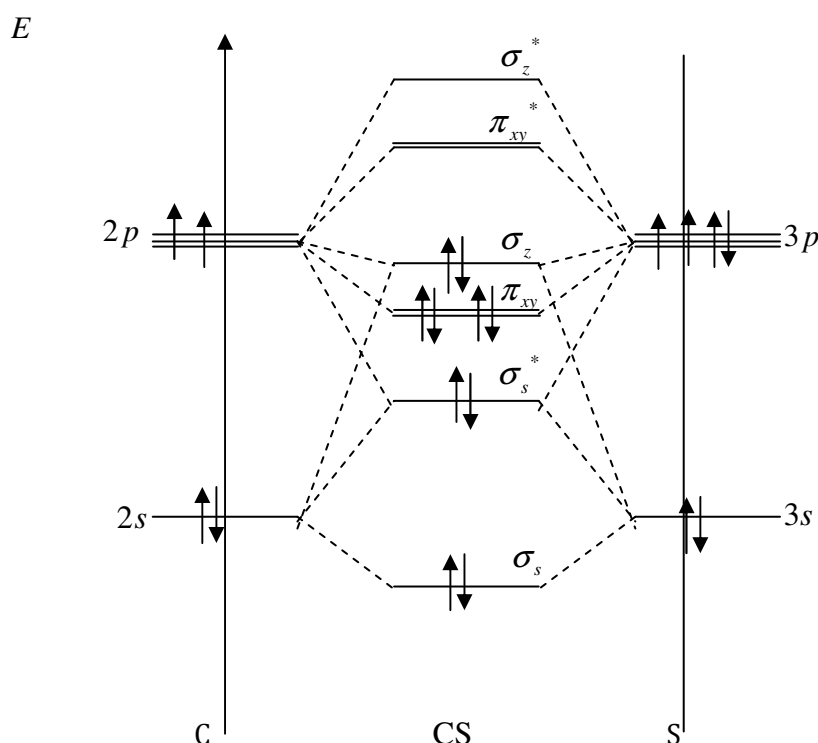
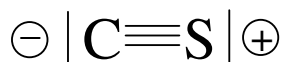
Le faible moment dipolaire est à relier au fait que chaque atome se retrouve entouré dans CO de son nombre d'électrons de valence et est donc à peu près neutre.

c) Le soufre étant situé au-dessus de l'oxygène dans une même colonne, ses OA de valence sont donc plus hautes en énergie. Elles se retrouvent donc pratiquement en face de celles du carbone, si bien que le diagramme d'OM de CS est quasiment identique à celui de  $C_2$ .

On obtient donc un diagramme corrélé classique, l'indice de liaison est de 3, avec toutes les OM possédant des coefficients quasi-identiques sur les deux atomes.

Pour cette dernière raison, les dix électrons occupant les OM sont répartis équitablement sur les deux atomes, soit 5 électrons sur le carbone (qui porte donc bien une charge négative) et 5 électrons sur le soufre (qui porte alors une charge positive).

La structure de Lewis décrit donc très correctement la molécule CS :



d) D'après le diagramme d'OM de CO, l'OM la plus haute occupée de CO (OM HO) est  $\sigma_z = 3\sigma$  et c'est une OM de **caractère carbone** (question b). Le doublet le plus réactif de CO, qui lui confère ses propriétés de base de Lewis, est donc ce doublet presque non liant porté par le **carbone**.

Ni ( $Z = 28$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$  ; le nickel possède ainsi 10 électrons de valence. Il lui en manque donc 8 pour acquérir la configuration électronique du gaz rare suivant (et satisfaire ainsi la « **règle de 18 électrons** »). Comme chaque ligand CO apporte un doublet non liant, il faut quatre ligands CO pour apporter 8 électrons, d'où la stœchiométrie  $[Ni(CO)_4]$ .

Fe ( $Z = 26$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$ , 8 électrons de valence, il faut donc 5 ligands CO pour apporter les 10 électrons manquants :  $[Fe(CO)_5]$ .

Cr ( $Z = 24$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^1 3d^5$ , 6 électrons de valence ; il faut donc 6 ligands CO pour apporter les 12 électrons manquants :  $\boxed{\text{Cr}(\text{CO})_6}$ .