

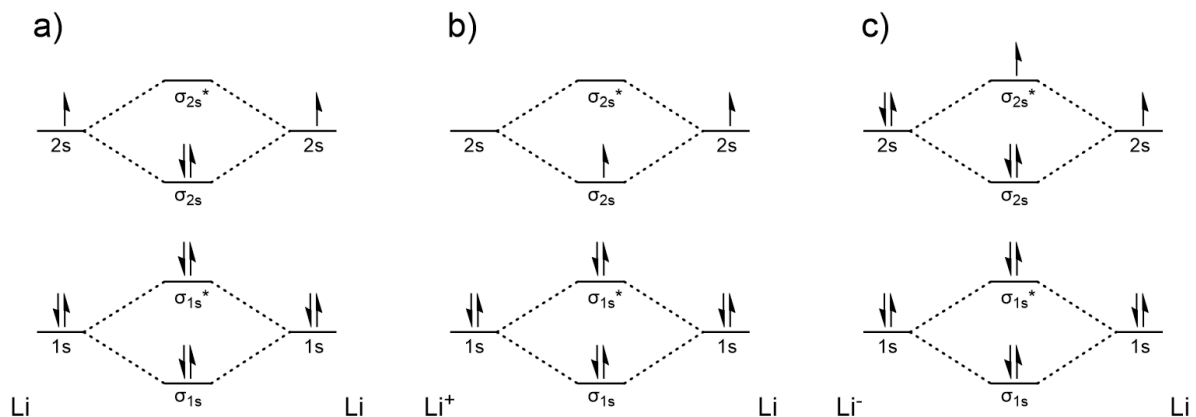
## Exercices 9

### Exercice 9.1

Dessinez un diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires et évaluez l'ordre de liaison pour chacune des espèces diatomiques: a)  $\text{Li}_2$ , b)  $\text{Li}_2^+$ , c)  $\text{Li}_2^-$

Indiquez si chaque molécule ou ion sera paramagnétique ou diamagnétique. S'il est paramagnétique, donnez le nombre d'électrons non appariés.

Les diagrammes des orbitales moléculaires sont les suivants (seuls les électrons de valence sont représentés):



Chaque électron dans une orbitale moléculaire liante contribue positivement à la liaison, tandis que chaque électron dans une orbitale moléculaire anti-liante(\*) contribue négativement à la liaison.

a)  $\text{Li}_2$   $\text{BO} = \frac{1}{2} (2) = 1$  ; diamagnétique, aucun électron non apparié

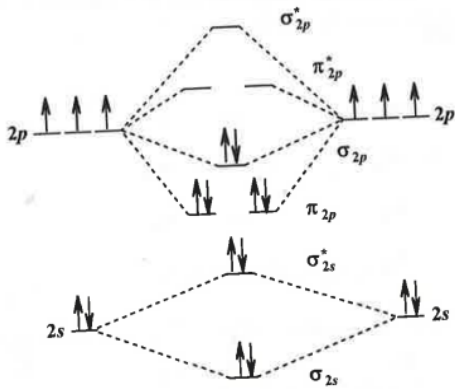
b)  $\text{Li}_2^+$   $\text{BO} = \frac{1}{2} (1) = 0.5$  ; paramagnétique, un électron non apparié

c)  $\text{Li}_2^-$   $\text{BO} = \frac{1}{2} (2-1) = 0.5$  ; paramagnétique, un électron non apparié

### Exercice 9.2

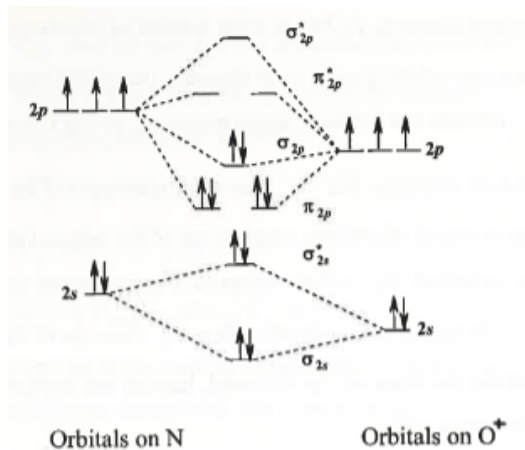
a) Dessinez le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires pour  $\text{N}_2$  et indiquez les niveaux d'énergie en fonction du type d'orbitales qui les composent, qu'il s'agisse d'orbitales  $\sigma$  ou  $\pi$ , et qu'elles soient liantes ou anti-liantes.

Le diagramme des niveaux d'énergie pour  $\text{N}_2$  est le suivant:



b) La structure orbitale de l'ion diatomique hétéro-nucléaire  $\text{NO}^+$  est similaire à celle de  $\text{N}_2$ . Comment la différence d'électronégativité entre N et O affecte-t-elle le diagramme des niveaux d'énergie des orbitales moléculaires de  $\text{NO}^+$  par rapport à celui de  $\text{N}_2$ ? Utilisez ces informations pour dessiner le diagramme des niveaux d'énergie de  $\text{NO}^+$ .

Comme nous l'avons vu dans la première partie de la question, les orbitales des molécules homonucléaires (formées d'un seul type d'atome) ont toutes la même énergie, ce qui rend les orbitales moléculaires symétriques. Ce n'est clairement pas le cas ici, car les orbitales de l'oxygène, plus électronégatif, sont plus basses en énergie que celles de l'azote. Par conséquent, toutes les orbitales liantes sont plus proches de l'oxygène que de l'azote en énergie, tandis que les orbitales antiliantes sont plus proches de l'azote que de l'oxygène. C'est la raison pour laquelle la distribution des orbitales moléculaires observée ci-dessous est asymétrique:



c) Dans l'orbitale moléculaire occupée la plus élevée, les électrons auront-ils une plus grande probabilité d'être sur N ou sur  $\text{O}^+$ ? Pourquoi?

Les électrons dans les orbitales liantes auront une probabilité plus élevée de se trouver sur l'atome d'oxygène, car celui-ci est plus électronégatif et ses orbitales sont plus basses en énergie.

### Exercice 9.3

Ecrivez les configurations électroniques de la couche de valence et évaluez les ordres de liaison de a)  $\text{O}_2^{2-}$ , b)  $\text{N}_2^-$ , c)  $\text{C}_2^-$

$$\begin{array}{ll} \text{O}_2^{2-} : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-6) = 1 \\ \text{N}_2^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-3) = 2.5 \\ \text{C}_2^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (7-2) = 2.5 \end{array}$$

Il faut se rappeler que pour les molécules dont le numéro atomique  $Z \leq 7$ , l'ordre des orbitales moléculaires est  $(\pi_{2p}) (\sigma_{2p})$  alors que pour  $Z > 7$ , c'est l'inverse,  $(\sigma_{2p}) (\pi_{2p})$ . (De manière générale, si la molécule contient au moins un atome avec  $Z \leq 7$ , on garde l'ordre  $(\pi_{2p}) (\sigma_{2p})$ , quelque soit l'autre atome.)

#### Exercice 9.4

Donnez les configurations électroniques de la couche de valence et les ordres de liaison pour NO et  $\text{NO}^+$ . Utilisez ces informations pour prédire quelle espèce a les liaisons les plus fortes.

$$\begin{array}{ll} \text{NO} : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-3) = 2.5 \\ \text{NO}^+ : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-2) = 3 \end{array}$$

Comme la force de la liaison est directement proportionnelle à l'ordre de liaison, on a:  $\text{NO}^+ > \text{NO}$

#### Exercice 9.5

Calculez les ordres de liaison et utilisez-les pour prédire quelle espèce de chacune des paires suivantes a la liaison la plus forte: a)  $\text{C}_2$  or  $\text{C}_2^-$ , B)  $\text{N}_2$  or  $\text{N}_2^-$

$$\begin{array}{ll} \text{C}_2^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (7-2) = 2.5 \\ \text{C}_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 & \text{BO} = \frac{1}{2} (6-2) = 2 \end{array}$$

$\text{C}_2^- > \text{C}_2$

$$\begin{array}{ll} \text{N}_2^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p}^*)^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-3) = 2.5 \\ \text{N}_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 (\sigma_{2p})^2 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-2) = 3 \end{array}$$

$\text{N}_2 > \text{N}_2^-$

#### Exercice 9.6

D'après leur configuration électronique de la couche de valence, laquelle des espèces suivantes a la plus petite affinité électronique: a)  $\text{Be}_2$ , b)  $\text{F}_2$ , c)  $\text{B}_2^+$ , d)  $\text{C}_2^+$

L'affinité électronique correspond essentiellement à la tendance d'une espèce à accepter un électron. L'ajout d'un électron dans un MO liant augmente l'ordre de liaison, ce qui renforce la liaison et accroît la stabilité de la molécule. L'inverse est vrai pour un ajout dans un MO anti-liant: chaque addition diminue l'ordre de liaison de 0,5 et réduit la stabilité.

L'affinité électronique est plus élevée lorsque l'ordre de liaison augmente, car la transition vers un état plus stable est favorable.

Ordres de liaison avant l'addition d'un électron:

$$\begin{array}{ll} \text{Be}_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 & \text{BO} = \frac{1}{2} (2-2) = 0 \\ \text{F}_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-6) = 1 \end{array}$$

$$\begin{array}{ll} \text{B}_2^+ : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (3-2) = 0.5 \\ \text{C}_2^+ : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^3 & \text{BO} = \frac{1}{2} (5-2) = 1.5 \end{array}$$

Ordres de liaison après l'addition d'un électron:

$$\begin{array}{ll} \text{Be}_2^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (3-2) = 0.5 \\ \text{F}_2^- : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\sigma_{2p})^2 (\pi_{2p})^4 (\pi_{2p}^*)^4 (\sigma_{2p}^*)^1 & \text{BO} = \frac{1}{2} (8-7) = 0.5 \\ \text{B}_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^2 & \text{BO} = \frac{1}{2} (4-2) = 1 \\ \text{C}_2 : (\sigma_{2s})^2 (\sigma_{2s}^*)^2 (\pi_{2p})^4 & \text{BO} = \frac{1}{2} (6-2) = 2 \end{array}$$

On peut voir qu'à part  $\text{F}_2$ , toutes les molécules augmentent leur ordre de liaison. On peut donc conclure que  $\text{F}_2$  a la plus faible affinité électronique.