

Quantum Chemistry

Corrections 11

1. Predict the relative stability of the species N_2^+ , N_2 , and N_2^- .

Pour prédire la stabilité relative de différentes molécules diatomiques, on compare les ordres de liaison. Il faut d'abord déterminer la configuration électronique de chaque espèce, puis comptabiliser les électrons liants et anti-liants.

Espèce	Configuration électronique	Ordre de liaison
N_2^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^1$	$\frac{4+1}{2} = 2.5$
N_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2$	$\frac{4+2}{2} = 3$
N_2^-	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^1$	$\frac{4+2-1}{2} = 2.5$

La stabilité relative est donc: $N_2 > N_2^+ \approx N_2^-$

2. Determine the ground-state electron configurations of NO^+ and NO . Compare the bond order of these two species.

Espèce	Configuration électronique	Ordre de liaison
NO^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2$	$\frac{4+2}{2} = 3$
NO	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2(\pi^* 2p)^1$	$\frac{4+2-1}{2} = 2.5$

3. Determine the bond order in a cyanide ion.

Espèce	Configuration électronique	Ordre de liaison
CN^-	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\pi 2p)^4(\sigma 2p_z)^2$	$\frac{4+2}{2} = 3$

4. Determine the ground-state molecular term symbols of O_2 and O_2^+ .

Pour déterminer les termes spectroscopiques de O_2 et O_2^+ à l'état fondamental, il faut d'abord établir leur configuration électronique:

Espèce	Configuration électronique
O_2	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^2$
O_2^+	$KK(\sigma 2s)^2(\sigma^* 2s)^2(\sigma 2p_z)^2(\pi 2p)^4(\pi^* 2p)^1$

Comme nous l'avons fait pour les atomes, nous ne nous occupons que des orbitales moléculaires incomplètes, $(\pi^* 2p)$ dans ce cas-ci, car les autres ont des contributions à M_L et à M_S égales à zéro. Faisons alors la liste des différents états possibles et calculons les valeurs de M_L et M_S , pour finalement en déduire les termes moléculaires.

Pour O_2 :

m_L		M_L	M_S	m_L		M_L	M_S
-1	+1			-1	+1		
$\uparrow\downarrow$	—	-2	0	\downarrow	\uparrow	0	0
\uparrow	\uparrow	0	+1	\downarrow	\downarrow	0	-1
\uparrow	\downarrow	0	0	—	$\uparrow\downarrow$	+2	0

Les valeurs de $M_L = \pm 2$ avec $M_S = 0$ indiquent un terme ayant $\Lambda = 2$ et $S = 0 \Rightarrow {}^1\Delta$.

Après avoir rayé les deux états correspondants, tous les états restants ont $M_L = 0$ et la valeur maximale de M_S est ± 1 , ce qui donne $\Lambda = 0$ et $S = 1 \Rightarrow {}^3\Sigma$.

On élimine alors du tableau trois états (trois projections possibles de \bar{S} : $M_S = 0, \pm 1$), et il ne reste finalement qu'un état avec $M_L = 0$ et $M_S = 0$, c'est-à-dire $\Lambda = 0$ et $S = 0 \Rightarrow {}^1\Sigma$.

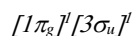
Le terme de l'état fondamental (de plus basse énergie) est déterminé par les règles de Hund: c'est celui de plus grande multiplicité de spin, à savoir ${}^3\Sigma$.

Pour O_2^+ :

m_L		M_L	M_S	m_L		M_L	M_S
-1	+1			-1	+1		
\uparrow	—	-1	$+\frac{1}{2}$	—	\uparrow	+1	$+\frac{1}{2}$
\downarrow	—	-1	$-\frac{1}{2}$	—	\downarrow	+1	$-\frac{1}{2}$

Il n'y a cette fois qu'un seul terme avec $\Lambda = 1$ et $S = \frac{1}{2} \Rightarrow {}^2\Pi$, qui est donc le terme de l'état fondamental d' O_2^+ .

5. *The highest occupied molecular orbitals for an excited electronic configuration of the oxygen molecule are*



What are the molecular term symbols for oxygen with this electronic configuration?

La liste des états possibles pour cette configuration électronique et les valeurs de M_L et de M_S correspondantes sont données dans le tableau ci-dessous.

$m_L(1\pi_g)$		$m_L(3\sigma_u)$	M_L	M_S	$m_L(1\pi_g)$		$m_L(3\sigma_u)$	M_L	M_S
-1	+1	0			-1	+1	0		
\uparrow	—	\uparrow	-1	+1	—	\uparrow	\uparrow	+1	+1
\uparrow	—	\downarrow	-1	0	—	\uparrow	\downarrow	+1	0
\downarrow	—	\uparrow	-1	0	—	\downarrow	\uparrow	+1	0
\downarrow	—	\downarrow	-1	-1	—	\downarrow	\downarrow	+1	-1

On en déduit un terme avec $M_L = \pm 1$ et $M_S = 0, \pm 1$ (ce qui correspond à 6 états), c'est-à-dire $\Lambda = 1$ et $S = 1 \Rightarrow {}^3\Pi$.

Les deux états restants ont $M_L = \pm 1$ et $M_S = 0$, ce qui donne $\Lambda = 1$ et $S = 0 \Rightarrow {}^1\Pi$.

6. *In class I derived the expressions for the three sp^2 orbitals of carbon:*

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s + \sqrt{\frac{2}{3}} 2p_z$$

$$\xi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z + \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x$$

$$\xi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}} 2s - \frac{1}{\sqrt{6}} 2p_z - \frac{1}{\sqrt{2}} 2p_x$$

Using the angular parts of the p orbitals (i.e., the spherical harmonics), show that ξ_1 and ξ_2 are directed 120° from each other.

L'orbitale $2s$ est de symétrie sphérique et ne contribue donc pas à la direction des orbitales hybrides. On n'a par conséquent pas besoin de la considérer.

Les orbitales $2p_x$, $2p_y$ et $2p_z$ sont orientées selon les axes Ox , Oy et Oz et elles sont de même "taille". On peut donc considérer leur direction comme équivalente à celle des vecteurs de base de l'espace \mathbb{R}^3 :

$$2p_x \rightarrow (1,0,0) \quad 2p_y \rightarrow (0,1,0) \quad 2p_z \rightarrow (0,0,1)$$

Dès lors, les directions des combinaisons linéaires ξ_1 , ξ_2 et ξ_3 sont celles des vecteurs \vec{v}_1 , \vec{v}_2 et \vec{v}_3 obtenus en prenant les mêmes combinaisons linéaires de $(1,0,0)$, $(0,1,0)$ et $(0,0,1)$.

Ainsi,

$$\xi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}2s + \sqrt{\frac{2}{3}}2p_z \Rightarrow \xi_1 \rightarrow \vec{v}_1 = \left(0,0,\sqrt{\frac{2}{3}}\right) \quad (\text{on ne tient pas compte de } 2s)$$

De même,

$$\xi_2 \rightarrow \vec{v}_2 = \left(\frac{1}{\sqrt{2}},0,-\frac{1}{\sqrt{6}}\right)$$

et

$$\xi_3 \rightarrow \vec{v}_3 = \left(-\frac{1}{\sqrt{2}},0,-\frac{1}{\sqrt{6}}\right)$$

Finalement, pour calculer l'angle entre ξ_1 et ξ_2 , il suffit de calculer l'angle de \vec{v}_1 et \vec{v}_2 en utilisant leur produit scalaire:

$$\begin{aligned} \vec{v}_1 \cdot \vec{v}_2 &= x_1x_2 + y_1y_2 + z_1z_2 = \|\vec{v}_1\| \cdot \|\vec{v}_2\| \cdot \cos \alpha_{12} \\ \Rightarrow 0 + 0 + \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \left(-\frac{1}{\sqrt{6}}\right) &= \sqrt{\frac{2}{3}} \cdot \sqrt{\frac{1}{2} + \frac{1}{6}} \cdot \cos \alpha_{12} \Rightarrow \cos \alpha_{12} = -\frac{1}{2} \Rightarrow \alpha_{12} = 120^\circ \end{aligned}$$

On peut calculer de la même manière que α_{13} et α_{23} valent aussi 120° .