

# Molécules diatomiques (43)

## Molécules diatomiques hétéronucléaires

### Molécules hydrogénées

→ LiH :

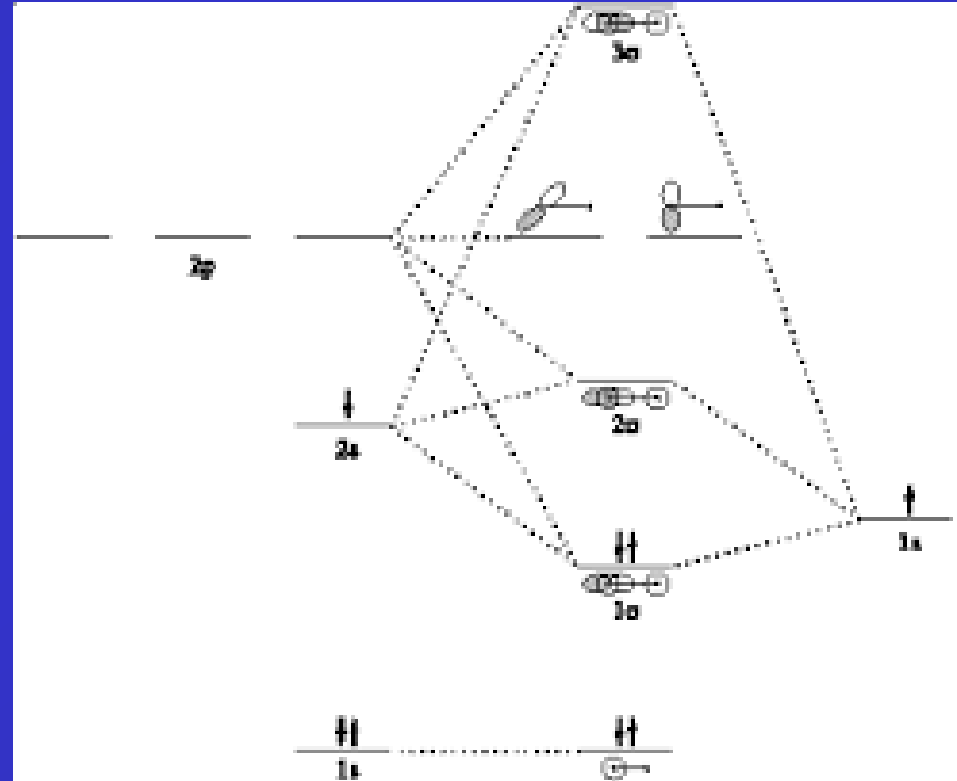
-  $1s_{\text{Li}}$  : niveau de cœur

-  $1s_{\text{H}} - 2s_{\text{Li}} - 2p_{z,\text{Li}}$  :

-13,6 ; -5,4 ; -3,5 eV

OM  $l$  ( $1\sigma$ ), OM  $nl$  ( $2\sigma$ )

et OM  $al$  ( $3\sigma$ )



Configuration électronique de valence :  $1\sigma^2$

$$P_L \approx 1$$

Liaison polarisée vers H (coefficient + grand sur H que sur Li dans  $1\sigma$ )

# Molécules diatomiques (44)

→ HF :

-  $1s_H - 2s_F - 2p_{z,F}$  :

-13,6 ; -40,0 ; -18,1 eV

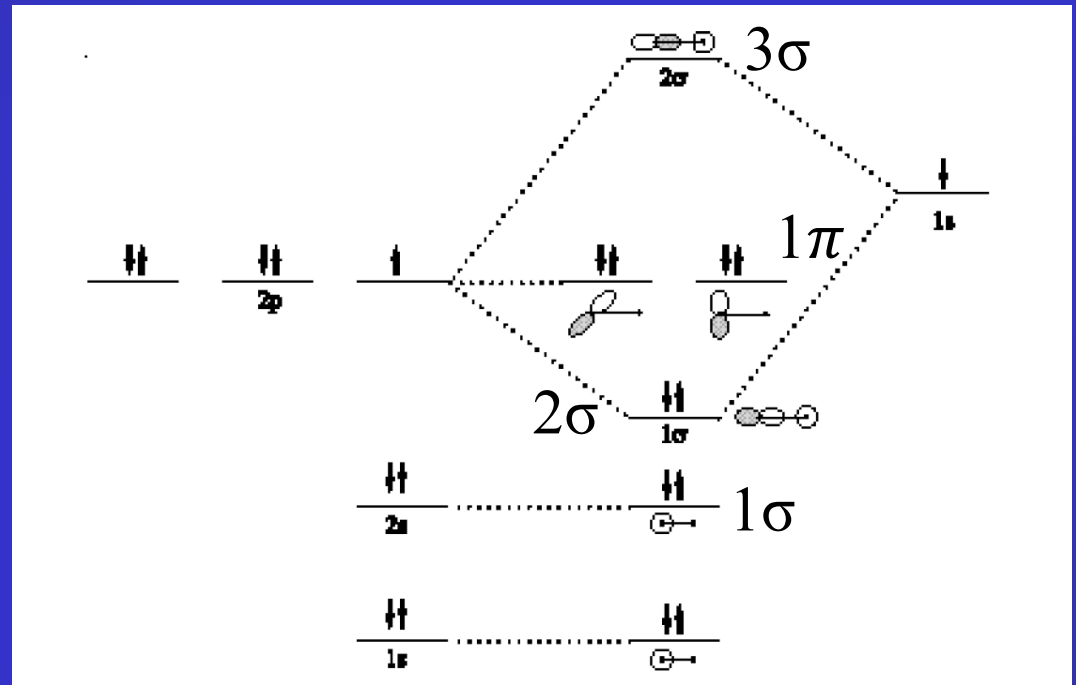
OM  $nl$  ( $1\sigma$ ), OM  $l$  ( $2\sigma$ )

et OM  $al$  ( $3\sigma$ )

Grand écart d'énergie entre  
 $2s_F$  et  $1s_H \Rightarrow 1\sigma = 2s_F$

Configuration électronique  
de valence :  $1\sigma^2 2\sigma^2 1\pi^4$

$$P_L \approx 1$$



Liaison polarisée vers F (coefficient + grand sur F que sur H dans  $2\sigma$ )

# Molécules diatomiques (45)

## Molécules non hydrogénées : cas de CO

Les OM occupées sont les suivantes (sans noter le caractère liant ou anti liant) :

$1\sigma$  (-20,4),  $2\sigma$  (-11,1),  $3\sigma$  (-1,3),  $4\sigma$  (-0,8),  $1\pi$  (-0,5),  $5\sigma$  (-0,4)

Les énergies sont en u.a.

Les énergies des atomes sont, en u.a., :

$1s_O$  (-20,3),  $2s_O$  (-1,2),  $2p_O$  (-0,4)

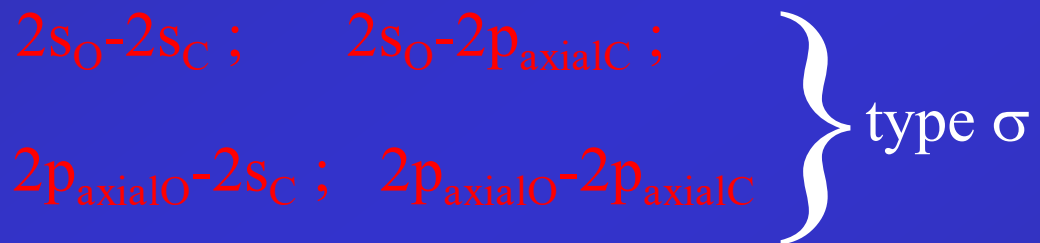
$1s_C$  (-10,9),  $2s_C$  (-0,6),  $2p_C$  (-0,2)

On peut donc attribuer :  $1\sigma \approx 1s_O$  et  $2\sigma \approx 1s_C$

# Molécules diatomiques (46)

- Les OA de cœur sont « contractées » près des noyaux  
⇒ mauvais recouvrement avec les autres OA

- recouvrement des OA de valence :



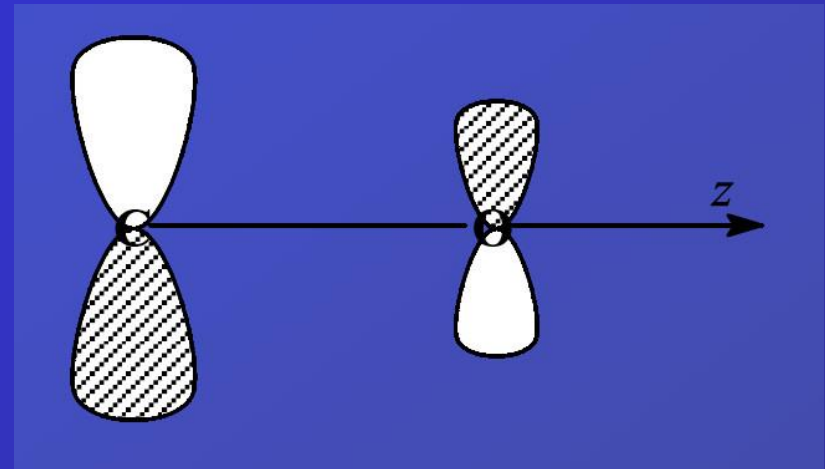
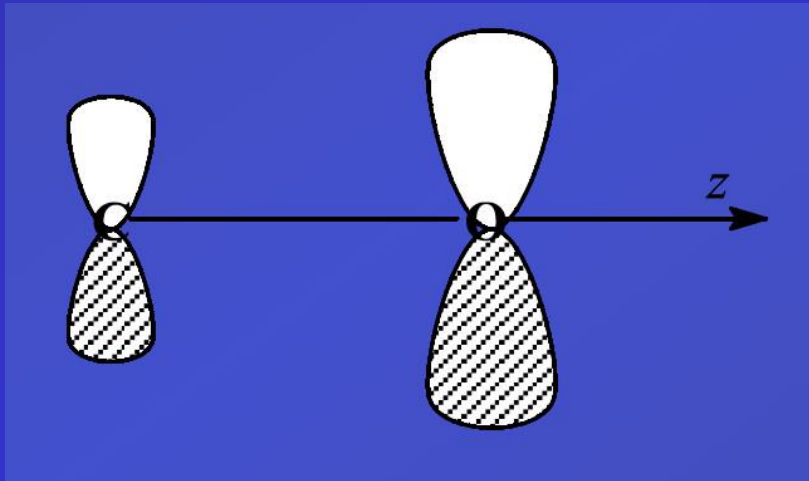
# Molécules diatomiques (47)

énergies :  $2p_O$  (-0,4),  $2p_C$  (-0,2)

- interactions  $\pi$  (dégénérées deux fois)

$\Rightarrow$  donne OM liante ( $1\pi$ ) et OM anti liante ( $1\pi^*$ )

- $1\pi$  polarisée vers O ;  $1\pi^*$  polarisée vers C



# Molécules diatomiques (48)

$2s_O (-1,2)$ ,  $2p_O (-0,4)$ ,  $2s_C (-0,6)$ ,  $2p_C (-0,2)$

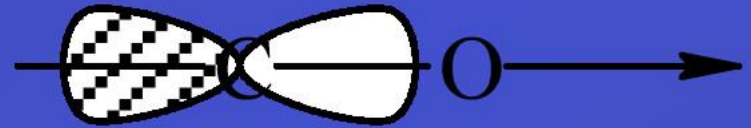
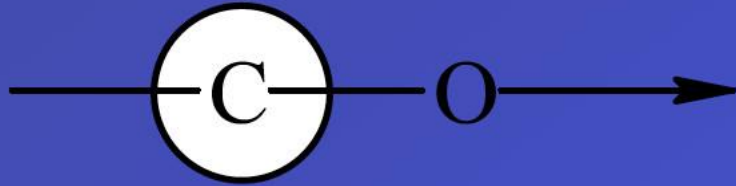
- interactions  $\sigma$  (à 4 O.A. !) simplifiées à 3 O.A. car  $2s_O$  est loin (en énergie) des trois autres.

$$3\sigma \approx 2s_O$$

Il reste à déterminer les OM construites avec

$2s_C$ ,  $2p_{\text{axial}C}$  et  $2p_{\text{axial}O}$

# Molécules diatomiques (49)



Si les coefficients de  $2s_C$  et  $2p_C$  sont de même signe, on obtient une fonction dissymétrique

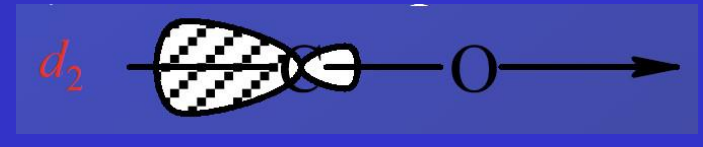
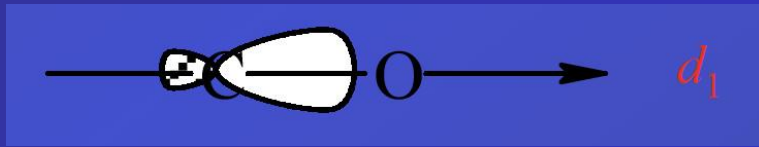


pointant vers l'oxygène.

S'ils sont de signes opposés, la fonction pointe à l'extérieur de la molécule.



# Molécules diatomiques (50)



La fonction  $d_1$  pourra être combinée avec l'OA  $2p_{\text{axialO}}$  puisque leur recouvrement est important, donnant ainsi une OM liante et une anti liante.

$d_2$  n'interagira pas avec  $2p_{\text{axialO}}$  comme leur recouvrement est négligeable.

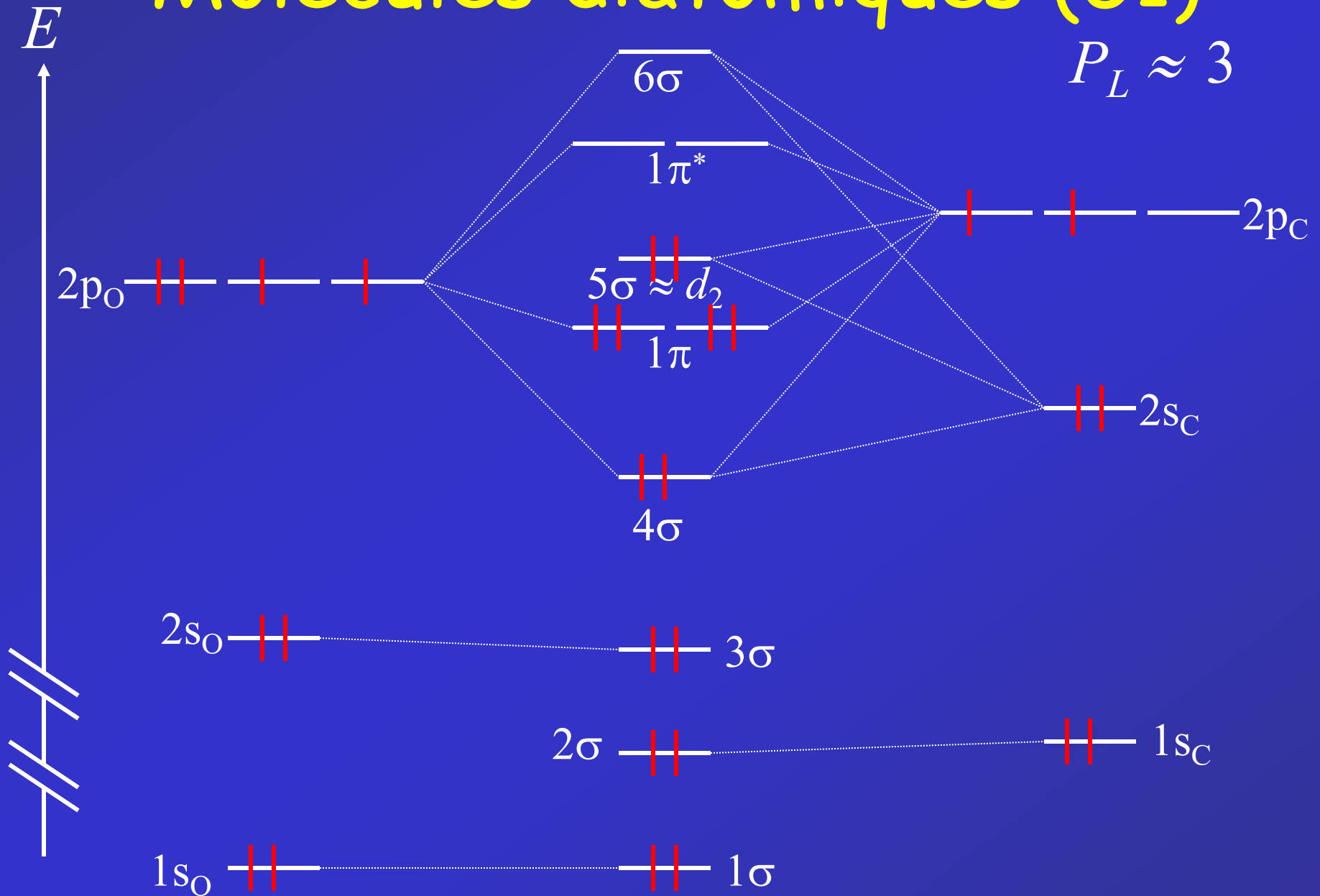
Elle donnera une OM « non liante ».

$4\sigma \approx$  combinaison liante  $d_1-2p_{\text{axialO}}$

$5\sigma \approx d_2$

et  $6\sigma \approx$  combinaison anti liante  $d_1-2p_{\text{axialO}}$

# Molécules diatomiques (51)



# Molécules diatomiques (52)

La dernière orbitale moléculaire occupée (HOMO : highest occupied molecular orbital) est un doublet libre sur l'atome C.

Le monoxyde de carbone pourra donc former des liaisons datives avec son extrémité carbonée.

