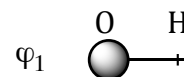


Corrigé du DM n°2 de Chimie : Orbitales moléculaires

PROBLEME 1 : CHIMIE INTERSTELLAIRE

1/ Les OM cherchées sont soit les OA de cœur de chacun des deux atomes, soit des combinaisons linéaires des OA de valence de ces atomes. On construit ces combinaisons linéaires d'OA de valence à partir d'OA de même symétrie, d'énergie relativement proche, et dont le recouvrement n'est pas négligeable.

2/ L'OM φ_1 a une énergie notablement inférieure aux autres OM. Il s'agit en réalité d'une OM, donc une OA de cœur, la seule étant la 1s de l'atome d'oxygène : $1s_O = \varphi_1$.

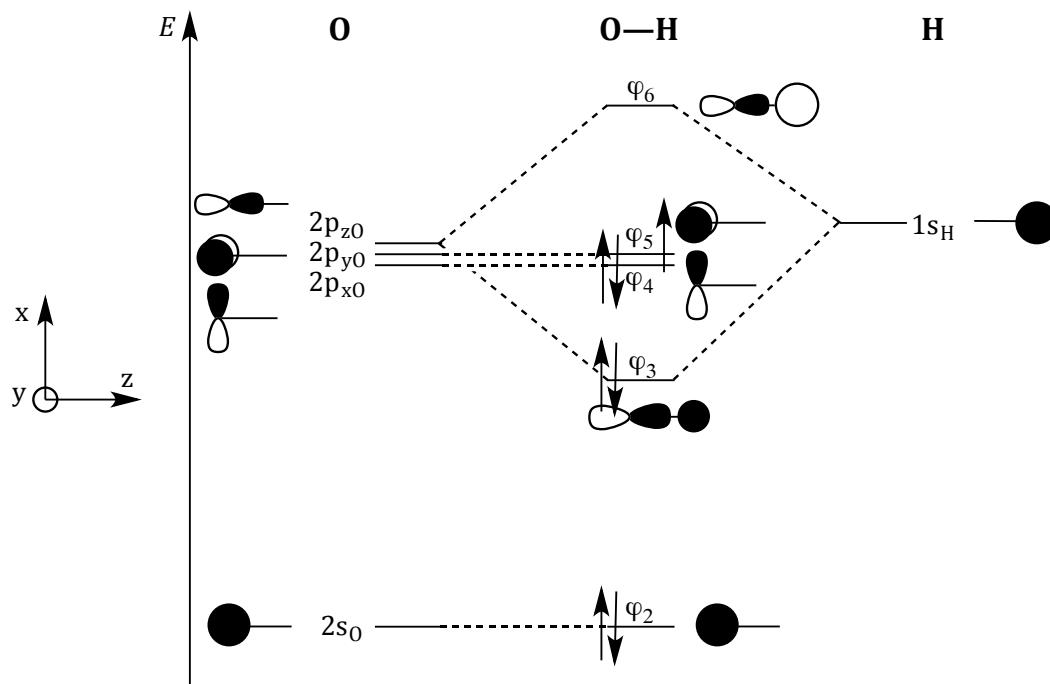


3/ On considère les propriétés de symétrie des OA de valence par rapport à des éléments de symétrie de la molécule et des fragments : les plans (Oxz) et (Oyz). Avec S = symétrique et AS = antisymétrique :

OA de valence	OXYGENE				HYDROGENE
	$2s_O$	$2p_{xO}$	$2p_{yO}$	$2p_{zO}$	$1s_H$
Symétrie par rapport à (Oxz)	S	S	AS	S	S
Symétrie par rapport à (Oyz)	S	AS	S	S	S

Seules les OA $2s_O$ et $2p_{zO}$ de l'atome d'oxygène ont les mêmes propriétés de symétrie que la $1s_H$ de l'hydrogène, et peuvent donc interagir avec elle. Cependant, $E(2s_O) \ll E(2p_O) \approx E(1s_H)$. En pratique, on ne considèrera donc que l'interaction à deux OA suivantes : $1s_H$ avec $2p_{zO}$.

4/



Le radical OH a $1(H) + 6(O) = 7$ électrons de valence que l'on place à l'aide du principe de Pauli et du principe de stabilité.

5/ OM non liantes (centrées sur O) : $\varphi_1, \varphi_2, \varphi_4, \varphi_5$.

OM liante : $\varphi_3 = \sigma$ (OM L de symétrie axiale)

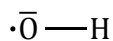
OM antiliante : $\varphi_6 = \sigma^*$ (OM AL de symétrie axiale)

6/ On calcule les énergies électroniques du radical OH d'une part, et des atomes isolés d'autre part :

- $E_{el}(OH) = 2 E(\varphi_1) + 2 E(\varphi_2) + 2 E(\varphi_3) + 2 E(\varphi_4) + E(\varphi_5) = -1202,9 \text{ eV}$
- $E(O) + E(H) = 2 E(1s_O) + 2 E(2s_O) + 4 E(2p_O) + E(1s_H) = -1192,4 \text{ eV}$

La formation du radical permet donc de stabiliser l'édifice de $-1192,4 - (-1202,9) = 10,5$ eV.

7/ Par définition, l'indice de liaison entre les deux atomes est : $IL = \frac{1}{2} (\text{occupation de } \varphi_3 - \text{occupation de } \varphi_6)$, soit $IL = \frac{1}{2} (2 - 0) = 1$: conforme à la représentation de Lewis (liaison simple) :



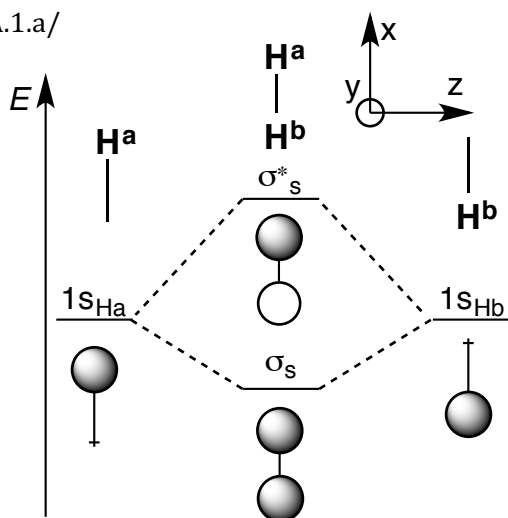
8/ Dans HO^- , l'OM φ_5 est maintenant remplie de deux électrons. On a donc ajouté un électron dans une OM non liante, de sorte que la longueur de liaison ne devrait pas évoluer notablement entre OH et HO^- .

9/ Seule (b) est antiliante entre O et H, de sorte que (b) = φ_6 . Celle qui ressemble le plus à la $2s_0$ est (c) = φ_2 . Par élimination, (a) = φ_3 , liante entre O et H et mettant en œuvre la $2p_{z0}$.

Outre l'OA $2p_{z0}$, il semble que l'OA $2s_0$ interagisse également avec la $1s_H$ (voir φ_2 pour laquelle cela est clair), malgré la différence d'énergie entre ces deux orbitales. On a donc une interaction à trois OA, donnant ces trois OM.

PROBLEME 2 : STABILISATION D'UN CARBOCATION PAR MESOMERIE

A.1.a/



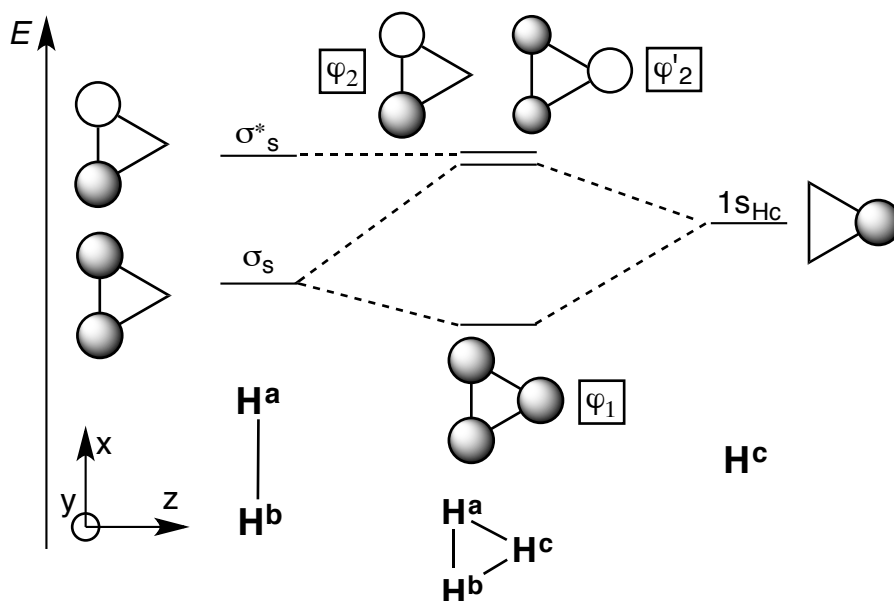
A.1.b/ Plan de symétrie commun aux deux fragments : (Oyz)

	FRAGMENT H ^a -H ^b		FRAGMENT H ^c
Orbitale	σ_s	σ_s^*	$1s_{H^c}$
Symétrie	S	AS	S

Seule une orbitale de même symétrie que la $1s_{H^c}$ peut interagir avec elle : c'est le cas de la σ_s , mais pas de la σ_s^* .

NB : on aurait pu prendre le plan (Oxz), mais ceci ne nous apporte aucun renseignement supplémentaire car toutes les orbitales de fragment sont symétriques par rapport à ce plan.

A.1.c/



A.2.a/ Deux sous-couches : 2s et 2p, la dernière ayant une énergie plus importante. Donc, le niveau $E = -19,4$ eV correspond à la $2s_c$, alors que le niveau $E = -10,7$ eV correspond à la $2p_{x_c}$, la $2p_{y_c}$ et la $2p_{z_c}$.

A.2.b/ On considère cette fois-ci deux plans de symétrie des deux fragments : (Oxz) et (Oyz).

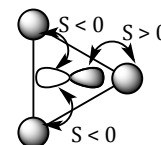
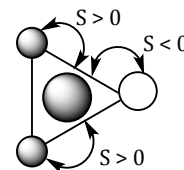
Orbitale	FRAGMENT C				FRAGMENT H ₃		
	2s _C	2p _{xC}	2p _{yC}	2p _{zC}	φ ₁	φ ₂	φ' ₂
Sym. (Oxz)	S	S	AS	S	S	S	S
Sym. (Oyz)	S	AS	S	S	S	AS	S

→ La 2p_{yC} ne peut interagir avec aucune orbitale du fragment H₃.

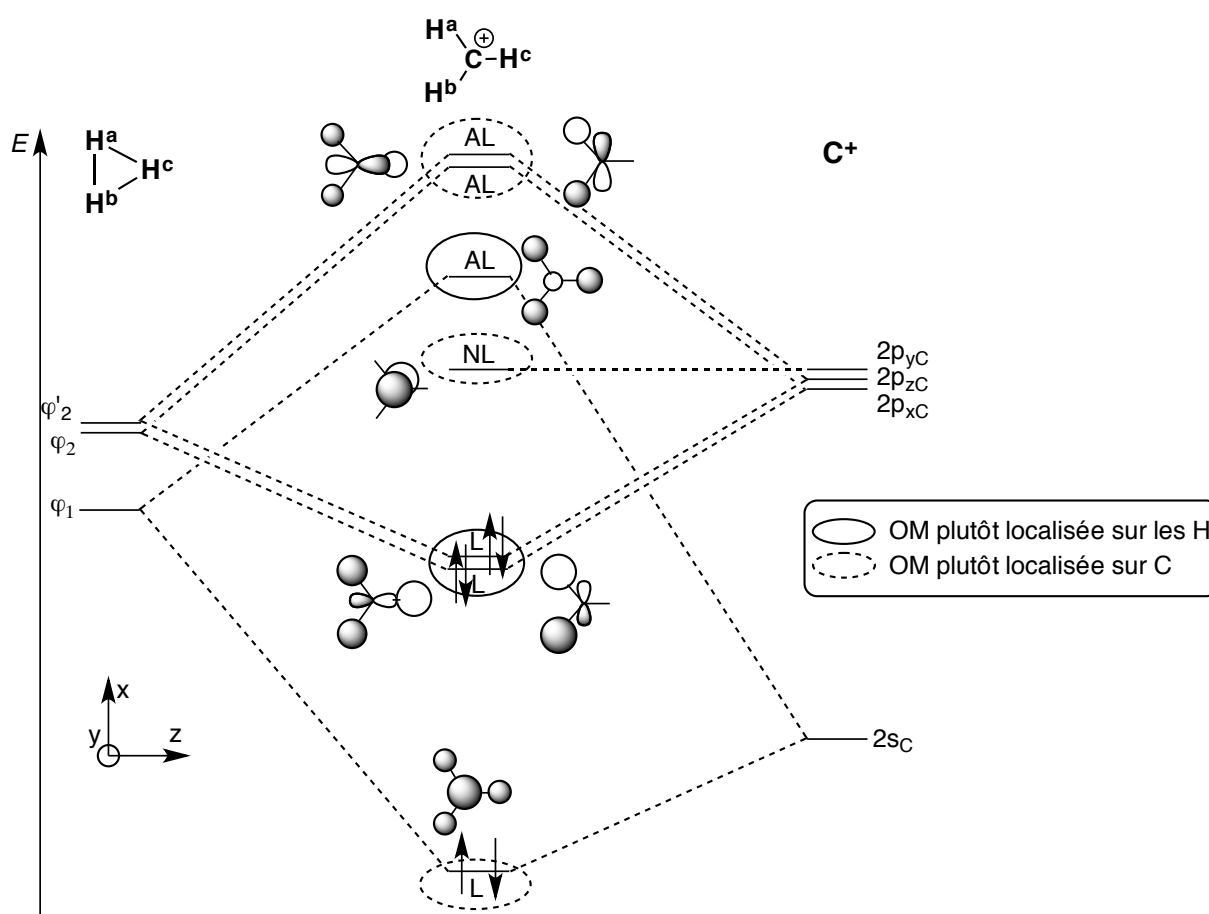
→ La 2p_{xC} n'interagit qu'avec la φ₂ du fragment H₃.

→ La 2s_C peut *a priori* interagir avec φ₁ et φ'₂, mais n'interagit qu'avec la φ₁, car le recouvrement entre 2s_C et φ'₂ est négligeable (en fait il est nul) :

→ La 2p_{zC} peut *a priori* interagir avec φ₁ et φ'₂, mais n'interagit qu'avec la φ'₂, car le recouvrement entre 2p_{zC} et φ₁ est négligeable (en fait il est nul) :



A.2.c, d, e et f / $3 \times 1 + 3 = 6$ électrons de valence pour CH₃⁺.



L'orbitale non liante, la 2p_{yC}, plus basse vacante, rend compte de la lacune électronique de la formule de Lewis de CH₃⁺.

On obtient donc 4 électrons dans les OM plutôt localisées sur les H contre 2 électrons seulement dans les OM plutôt localisées sur le C. Compte tenu du nombre d'électrons de valence des atomes de H (1) et de C (4), on voit que c'est l'atome de carbone qui porte principalement la charge + dans ce modèle.

B.1/ L = liant ; AL = antiliant ; NL = non-liant

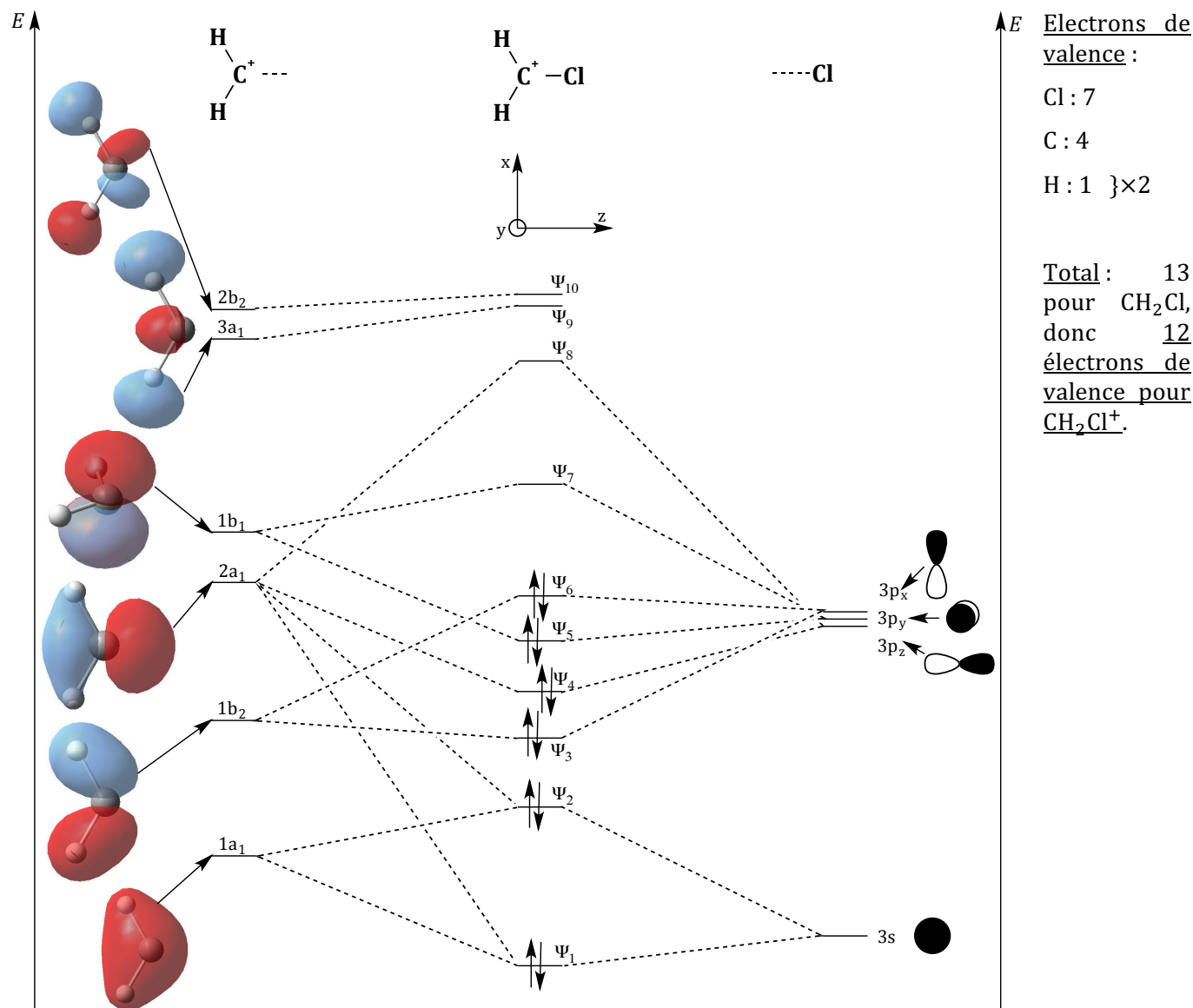
OM	Ψ ₁	Ψ ₂	Ψ ₃	Ψ ₄	Ψ ₅	Ψ ₆	Ψ ₇	Ψ ₈	Ψ ₉	Ψ ₁₀
L/NL/AL	L	AL	L	L	L	AL	AL	AL	NL	NL
σ/π	σ	σ	π	σ	π	π	π	σ	/	/

B.2/	FRAGMENT CH ₂ ⁺			FRAGMENT Cl		
Orbitale de fragment	2a ₁	1b ₁	1b ₂	3p _x	3p _y	3p _z
Symétrie par rapport à (Oxz)	S	AS	S	S	AS	S
Symétrie par rapport à (Oyz)	S	S	AS	AS	S	S

B.3, 4/ → 2a₁ et 3p_z interagissent pour donner : Ψ₄ = 2a₁ + 3p_z et Ψ₈ = 2a₁ - 3p_z

→ 1b₁ et 3p_y interagissent pour donner : Ψ₅ = 1b₁ + 3p_y et Ψ₇ = 1b₁ - 3p_y

→ 1b₂ et 3p_x interagissent pour donner : Ψ₃ = 1b₂ + 3p_x et Ψ₆ = 1b₂ - 3p_x



B.5/ Quatre OM liantes (Ψ₁, Ψ₃, Ψ₄ et Ψ₅) et deux OM antiliantes (Ψ₂ et Ψ₆) entre C—Cl sont remplies, d'où un indice de liaison IL = ½ (8-4) = 2, cohérent avec une liaison double C—Cl.

B.6/ A une OM vacante, la 2p_{yC}, dans CH₂⁺, se substitue une OM remplie à deux électrons, Ψ₅, qui rend donc compte de la délocalisation partielle des électrons de la 2p_y du chlore vers la 2p_y du carbone. Ceci explique la moindre charge partielle positive sur l'atome de carbone dans ce carbocation CH₂Cl⁺ (en réalité, il faut tenir compte de tous les transferts électroniques, donc étudier toutes les OM occupées sous le même angle...).

Le modèle de Lewis rend compte de ce transfert, ainsi que de la nature double de la liaison C—Cl dans ce carbocation, par l'existence d'une formule mésomère qui délocalise partiellement la charge positive sur Cl :

