

## Corrigé du TD Q2

# Description quantique des molécules : Orbitales Moléculaires (OM)

### QCM DE COURS

- 1/ **Faux** : 2n OA conduisent à 2n OM.
- 2/ **Vrai** si l'on considère l'interaction de deux orbitales ; **faux** si l'on considère toutes les OM d'une molécule globalement.
- 3/ **Faux** : il faut ces OA aient un recouvrement non nul (même symétrie) et non négligeable.
- 4/ **Faux**      5/ **Faux** : rien n'empêche malgré cela qu'elles aient des énergies proches (c'est le cas). Ayant même symétrie et un recouvrement non négligeable, elles interagissent.
- 6/ **Faux** : si l'on considère qu'elles n'interagissent pas, ce n'est qu'une approximation, puisque l'énergie de ces orbitales est très différente.
- 7/ **Vrai** : avec un diagramme corrélé (cf. cours), la configuration électronique à l'état fondamental est  $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$  (principe de stabilité ET règle de HUND).
- 8/ **Vrai** :  $IL = (4-2)/2 = 1$ .

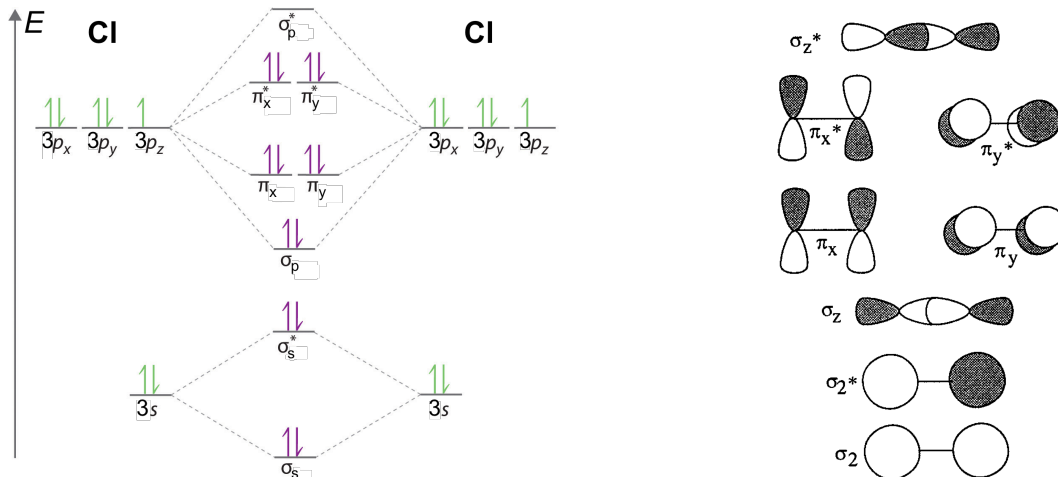
### EXERCICES DE COMPETENCES

#### EXERCICE 1 : MOLECULES DIATOMIQUES

1/ On définit le repère (Oxyz), avec l'axe (Oz) pris comme axe internucléaire. Les plans de symétrie de la molécule et des deux fragments atomiques sont (Oxz) et (Oyz). On dresse un tableau de symétries pour analyser les interactions permises :

OA de valence	Cl <sub>1</sub>				Cl <sub>2</sub>			
	3s <sub>1</sub>	3p <sub>x1</sub>	3p <sub>y1</sub>	3p <sub>z1</sub>	3s <sub>2</sub>	3p <sub>x2</sub>	3p <sub>y2</sub>	3p <sub>z2</sub>
Symétrie par rapport à (Oxz)	S	S	AS	S	S	S	AS	S
Symétrie par rapport à (Oyz)	S	AS	S	S	S	AS	S	S

Les 3p<sub>x</sub> ne peuvent interagir qu'entre elles, de même que les 3p<sub>y</sub>. Les 3s et les 3p étant visiblement d'énergies trop éloignées (diagramme non corrélé), on néglige les interactions entre elles. Ainsi, les 3s d'une part, les 3p<sub>z</sub> d'autre part, peuvent interagir entre elles. D'où le diagramme d'interaction suivant et la configuration électronique à l'état fondamental :  $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_p)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^2$  :



2/ L'ionisation concerne un électron d'une OM  $\pi$  antiliante, de sorte que l'indice de liaison Cl-Cl augmente, ce qui est cohérent avec un raccourcissement de la liaison : apparition d'un demi-liaison  $\pi$  supplémentaire, en plus de la liaison  $\sigma$ .

3/ Etat excité :  $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_p)^2(\pi_x)^2(\pi_y)^2(\pi_x^*)^2(\pi_y^*)^1(\sigma_p^*)^1$ . On observe une transition d'une OM  $\pi^*$  vers une OM  $\sigma_p^*$ . A l'état fondamental, on avait une liaison simple  $\sigma$ , alors que dans cet état excité, la liaison est aussi simple, mais à moitié  $\sigma$  et à moitié  $\pi$ . Or, les liaisons  $\pi$  (recouvrement latéral) sont moins fortes que les liaisons  $\sigma$  (recouvrement axial), ce qui explique son affaiblissement et l'allongement de la liaison.

**EXERCICE 2 : STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'AZOTURE DE BORE**

1/  $\text{B} \equiv \text{N}$

BN est donc à la fois acide et base de Lewis. Le bore ne respecte pas l'octet dans cette formule de Lewis. La liaison est triple.

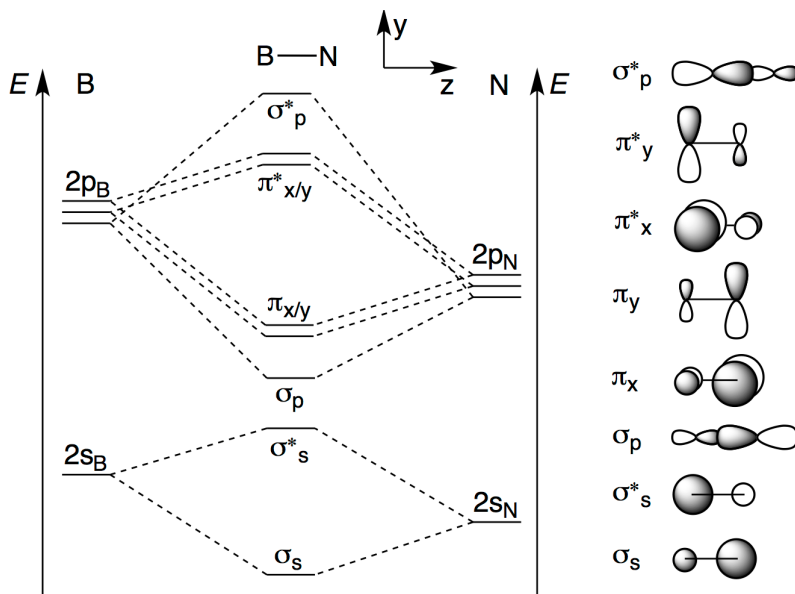
2/ Pour B et N (2<sup>ème</sup> période), les OA de valence sont les 2s et les 2p de chaque atome.

3/ On prend comme axe (Oz) l'axe internucléaire. Les plans de symétrie de la molécule et des fragments sont (yOz) et (xOz).

	Fragment B				Fragment N			
OA de valence	2s <sub>B</sub>	2p <sub>xB</sub>	2p <sub>yB</sub>	2p <sub>zB</sub>	2s <sub>N</sub>	2p <sub>xN</sub>	2p <sub>yN</sub>	2p <sub>zN</sub>
Symétrie par rapport à (xOz)	S	S	AS	S	S	S	AS	S
Symétrie par rapport à (yOz)	S	AS	S	S	S	AS	S	S

Interactions possibles *a priori* : 2s<sub>B</sub>/2s<sub>N</sub> ; 2s<sub>B</sub>/2p<sub>zN</sub> ; 2p<sub>zB</sub>/2p<sub>zN</sub> ; 2p<sub>zB</sub>/2s<sub>N</sub> ; 2p<sub>yB</sub>/2p<sub>yN</sub> ; 2p<sub>xB</sub>/2p<sub>xN</sub>.

4/ On ne prend donc en compte que les interactions 2s<sub>B</sub>/2s<sub>N</sub> ; 2p<sub>zB</sub>/2p<sub>zN</sub> ; 2p<sub>yB</sub>/2p<sub>yN</sub> ; 2p<sub>xB</sub>/2p<sub>xN</sub>. L'électronégativité de N est plus élevée que celle de B, d'où des énergies des orbitales de valence plus basses. On obtient le diagramme suivant :



5/ Remplissage des OM (8 électrons de valence) :  $(\sigma_s)^2(\sigma_s^*)^2(\sigma_p)^2(\pi_x)^1(\pi_y)^1$ . On calcule l'indice de liaison :  $IL = ((2+2+1+1)-2)/2 = 2$ . Cela n'est pas cohérent avec la formule de Lewis proposée, qui quant à elle ne prévoit pas de paramagnétisme pour BN.

6.1/

OM de valence	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi'_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$	$\varphi'_5$
Caractère liant/antiliant/non	Liante	Liante	Liante	Liante	Liante	Anti-liante	Anti-liante
Symétrie $\sigma/\pi$	$\sigma$	$\sigma$	$\pi$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$	$\pi$

6.2/ ( $\varphi_4$ ) ressemble à la ( $\sigma_p$ ), à ceci près que l'OM est de façon surprenante plus développée sur le bore. Si l'on y regarde de plus près, on remarque que le lobe du bore extérieur à la liaison est très accentué, alors que celui intérieur à la liaison est atténué. On l'interprète par l'intervention dans la CLOA, outre de la 2p<sub>zB</sub> et de la 2p<sub>zN</sub>, de l'OA 2s<sub>B</sub>. En revanche, la contribution de la 2s<sub>N</sub>, envisageable par symétrie, est parfaitement négligeable : son énergie est bien trop basse par rapport aux OA 2p<sub>zB</sub> et 2p<sub>zN</sub>.

6.3 et 6.4/  $IL = (\text{nombre d'électrons liants} - \text{nombre d'électrons antiliants})/2$ .

Or, la configuration à l'état fondamental est :  $(\varphi_1)^2(\varphi_2)^2(\varphi_3)^2(\varphi'_3)^2$ . Donc :  $IL = (8 - 0)/2 = 4$ .

La molécule est par ailleurs diamagnétique (pas d'électrons célibataires).

6.5/ ( $\varphi_2$ ) est assez peu liante, donc l'indice de liaison est en réalité inférieur à 4 et même plus proche de 3.

On peut écrire une formule écrite une formule mésomère qui respecte l'octet mais pas la règle de minimisation  $\ominus \text{B} \equiv \text{N} \oplus$  s formelles opposées voisines, et rend compte avec la formule de Lewis fondamentale d'un tel indice de liaison :

**EXERCICE 3 : OM DU MONOXYDE D'AZOTE**

OM	a	b	c	d	e
Symétrie	$\sigma$	$\sigma$	$\pi$	$\sigma$	$\pi$
Caractère L/AL/NL entre C et O	L	faiblement L ou NL	L	faiblement L ou NL	AL

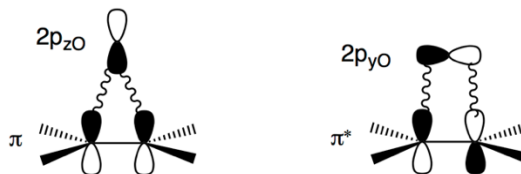
Pour les OM b et d, la densité électronique est très faible entre les atomes, même si le recouvrement est liant, de sorte qu'on peut les considérer comme quasi non-liantes. L'OM e est antiliante car elle présente un plan nodal entre les deux atomes de la liaison.

**EXERCICE 4 : OM DE L'OXIRANE ET METHODE DES FRAGMENTS**

1/ On analyse les symétries des OM de fragments mentionnées, par rapport aux plans de symétrie des deux fragments et de la molécule, (xOz) et (yOz) :

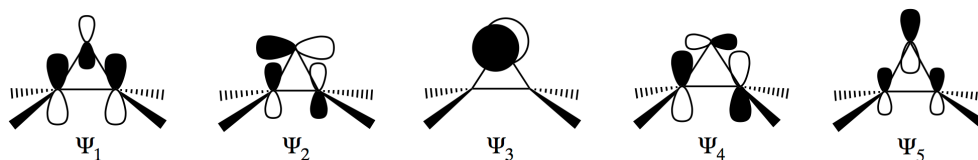
OM de fragment	FRAGMENT O			FRAGMENT H <sub>2</sub> C—CH <sub>2</sub>	
	2p <sub>x</sub>	2p <sub>y</sub>	2p <sub>z</sub>	$\pi$	$\pi^*$
Symétrie % (xOz)	S	AS	S	S	AS
Symétrie % (yOz)	AS	S	S	S	S

Compte tenu du fait que deux OM de valence ne peuvent interagir que si elles ont les mêmes symétries, on a deux interactions à deux OM de fragment à considérer : 2p<sub>z0</sub>/ $\pi$  d'une part (recouvrement de type  $\sigma$  même s'il n'y a pas à proprement parler de symétrie de révolution autour de la liaison entre les deux fragments), 2p<sub>y0</sub>/ $\pi^*$  d'autre part (recouvrement de type  $\pi$  puisque le plan (xOz) est un plan d'antisymétrie contenant l'axe de cette liaison entre fragments) :



2/ Le recouvrement de type  $\sigma$  est plus important que le recouvrement  $\pi$ , de sorte que la stabilisation énergétique (*resp.* la déstabilisation) de l'OM liante (*resp.* antiliante) issue de l'interaction 2p<sub>z0</sub>/ $\pi$  est plus forte que la stabilisation (*resp.* déstabilisation) de l'OM liante (*resp.* antiliante) issue de l'interaction 2p<sub>y0</sub>/ $\pi^*$ .

3/ Dans l'ordre des énergies croissantes :



4/ Le système  $\pi$  du fragment hydrocarboné apporte deux électrons, et le fragment O en apporte quatre (provenant des OA 2p), de sorte que dans le diagramme énergétique, il y a six électrons à placer.

L'OM la plus haute occupée (HO) est non liante entre les deux fragments, et est localisée sur l'oxygène (*cf.* doublet non liant de Lewis sur O). Quant à l'OM la plus basse vacante (BV), la  $\pi^*_{CO}$ , elle présente des recouvrements antiliants entre les tous les atomes, notamment entre les deux carbone et l'oxygène (est-ce cohérent avec la réactivité les 5/2 ?)

**EXERCICES DE REFLEXION****EXERCICE 5 : LE CATION CYCLOPROPENYLE**

1/ Dans ce cas, le système  $\pi$  est l'ensemble des OM qui sont antisymétriques par rapport au plan contenant tous les atomes, donc toutes les liaisons, de la molécule.

2/ Ces OM sont donc issues d'OA qui sont elles-mêmes antisymétriques par rapport à ce plan, que l'on note (xOy) par choix : ce sont les OA 2p<sub>z</sub> des trois atomes de carbone.

3/	$\Phi_1$	$\Phi_2$	$\Phi_3$
	Liante entre 1/2, 2/3 et 1/3 donc la plus basse en énergie	Liante entre 1/3, mais antiliante entre 1/2 et 2/3 : globalement antiliante et plus haute en énergie	Antiliante entre 1/2, 2/3 et 1/3 donc haute en énergie

L'énoncé conduit à dire que  $E_2 = E_3 > E_1$ . Il y a  $3 - 1 = 2$  électrons dans le système  $\pi$ , de sorte que la configuration à l'état fondamental s'écrit :  $(\Phi_1)^2(\Phi_2)^0(\Phi_3)^0$ .

**EXERCICE 6 : OM DE L'EAU**

1/ O : [He]  $2s^2 2p^4$  et (H :  $1s^2$ )\*2. Au total, on a donc 8 électrons de valence. La configuration de valence de H<sub>2</sub>O est donc :  $(1a_1)^2(1b_2)^2(2a_1)^2(1b_1)^2$ .

2/ - Fragment O :



- Fragment H---H (cf cours) :

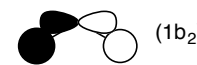



3/ Dans H<sub>2</sub>,  $d'(HH \text{ dans } H_2) = 32 \times 2 = 64 \text{ pm} \ll d(HH)$  : le recouvrement sera très faible entre les OA  $1s_{H1}$  et  $1s_{H2}$ . Les OM  $\sigma$  et  $\sigma^*$  sont donc quasiment dégénérées.

4/ Seule l'OA  $2p_x$  de O n'a pas la bonne symétrie pour interagir avec  $\sigma$  ou  $\sigma^*$ , car elle est antisymétrique par rapport au plan (yz). Elle constitue donc une OM de H<sub>2</sub>O, non liante car localisée sur l'atome d'oxygène. Ainsi :  $(1b_1) = (2p_x)_O$ .

5.a/  $\sigma^*$  peut interagir avec  $(2p_y)_O$ , car elles sont toutes deux antisymétriques par rapport à (Oxz).

5.b/  $E(1b_2) < E(\sigma^*)$  et  $E(2p_y)_O$  :  $(1b_2)$  est donc une OM liante entre les deux fragments.

5.c/  6.a/  $E(1a_1) \approx E(2s_O)$  : on peut la considérer comme la combinaison liante de la  $2s_O$  et d'un peu de  $\sigma$  (mêmes symétries). La  $(2p_z)_O$  est trop haute en énergie pour interagir avec la  $2s_O$ .

6.b/  7.a/  $(2a_1)$  est quasiment non liante, du fait du très faible recouvrement des différents lobes.

7.b/  $(2a_1)$  et  $(1b_1) = (2p_x)_O$  sont donc deux OM non liantes remplies de deux électrons. Elles traduisent donc en théorie des OM les deux doublets non liants de la représentation de Lewis, qui sont donc de natures distinctes.

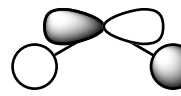
Ces deux OM sont responsables du caractère base de Lewis de l'eau, et notamment la plus haute en énergie  $(1b_1)$ , comme nous le justifierons au chapitre Q3.

Au passage,  $(1a_1)$  et  $(1b_2)$  rendent compte des deux liaisons  $\sigma_{O-H}$ , qui sont donc délocalisées dans le modèle des OM !

**EXERCICE 7 : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLENES**

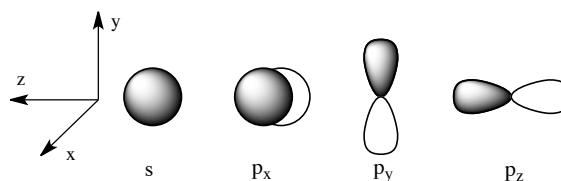
1/ On compte au total six électrons de valence pour le fragment CH<sub>2</sub> (4 pour C, 1 pour chaque H). D'après le principe de stabilité, la configuration à l'état fondamental est :  $(\sigma_{CH_2})^2(\pi_{CH_2})^2(n_\sigma)^2$

2/  $\sigma_{CH_2}$  et  $\pi_{CH_2}$  sont des OM liantes entre l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène.  $n_\sigma$  est non liante (recouvrements antagonistes et faibles entre lobes du C et lobe  $1s$  des H).  $n_p$  est également non liante. Les OM de cœur et les OM de valence antiliantes  $\sigma_{CH_2}^*$  et  $\pi_{CH_2}^*$  (dessinée ci-contre) ne sont pas représentées.



3/ On prend l'OM la plus basse en énergie :  $\sigma_{aCH_2}$ . Elle est obtenue par combinaison liante entre les 2 orbitales de fragment  $\sigma_{CH_2}$ . Leur interaction est possible car elles sont toutes deux symétriques par rapport aux plans (xz) et (yz) de symétrie des deux fragments. Si deux orbitales de fragments ont des symétries différentes, alors le recouvrement entre ces deux OM est strictement nul (exemple de  $\sigma_{CH_2}$  et  $\pi_{CH_2}$ ). Si l'écart énergétique est trop élevé, on peut négliger l'interaction entre ces OM (exemple de  $\sigma_{CH_2}$  et  $n_\sigma$ ).

4/	OA (C)	Sym. % (yz)	Sym. % (xz)	Sym. % (xy)
	2s	S	S	S
	2p <sub>x</sub>	A	S	S
	2p <sub>y</sub>	S	A	S
	2p <sub>z</sub>	S	S	A



5/ On résume les interactions dans le tableau suivant. Les OM du fragment de 2a qui n'interagissent pas avec les OA de C ne sont pas mentionnées ici.

OA (C)	Orbitales de fragment <b>2a</b>
2s	$\sigma_{a\text{CC}}$ et $\sigma_{a\text{CH}_2}$
2p <sub>x</sub>	$\pi_{a\text{CC}}$
2p <sub>y</sub>	$\pi_{a\text{CH}_2}$
2p <sub>z</sub>	$\sigma_{a\text{CC}}^*$ et $\sigma_{a\text{CH}_2}^*$

Les interactions entre 2p<sub>x</sub> et  $\pi_{a\text{CC}}$  ainsi qu'entre 2p<sub>y</sub> et  $\pi_{a\text{CH}_2}$  sont de type  $\pi$ . On a un recouvrement latéral plus faible que pour les autres interactions qui sont de type axiales ( $\sigma$ ). On note que les symétries des orbitales de fragment  $\pi_{a\text{CC}}^*$  et  $\pi_{a\text{CH}_2}^*$  (respectivement ASA et SAA) ne permettent pas d'interaction avec les OA de valence de C.

6/ Les orbitales de fragment de type  $\sigma$  ne sont pas modifiées par rapport à l'allène plan, ce qui n'est évidemment pas le cas des orbitales de type  $\pi$  : ce ne sont plus les mêmes orbitales de fragment CH<sub>2</sub> qui se combinent entre elles. Il en résulte des énergies notablement différentes pour ce lot d'orbitales.

7/ Les allènes **1a** et **1b** ont seize (6+6+4) électrons de valence. Les huit premières OM (de 1 à 8) sont donc doublement occupées. La configuration **1b** est plus stable car on a interaction entre toutes les orbitales de fragments  $\pi_{\text{CH}_2}$  de chacun des fragments. En effectuant le calcul de l'énergie électronique pour chacune des configurations :

$$E_{\text{el}}(\mathbf{1a}) = 2 \cdot (-34,9) + 2 \cdot (-28,5) + 2 \cdot (-18,8) + 2 \cdot (-15,4) + 2 \cdot (-14,9) + 2 \cdot (-13,2) + 2 \cdot (-12,6) + 2 \cdot (-7,6) \\ = -291,4 \text{ eV} > E_{\text{el}}(\mathbf{2a}) = 2 \cdot (-34,7) + 2 \cdot (-28,6) + 2 \cdot (-19,0) + 4 \cdot (-14,9) + 2 \cdot (-14,8) + 4 \cdot (-10,1) = -294,2 \text{ eV}$$

8/ OM<sub>j</sub> est une combinaison liante entre une orbitale  $\pi_{\text{b}}^*$  du fragment **2b** et l'OA 2p<sub>y</sub> du carbone central. Cette OM représente donc une des deux OM dégénérées 7 ou 8.

OM<sub>k</sub> est une combinaison liante entre l'orbitale  $\sigma_{\text{bCC}}^*$  et l'OA 2p<sub>z</sub> de l'atome de carbone central, et une combinaison antiliante entre  $\sigma_{\text{bCH}_2}^*$  du fragment **2b** et l'OA 2p<sub>z</sub> (ça, c'est difficile à voir, mais le diagramme nous le dit...). Il s'agit donc de l'OM 6.

9/ Les OM de fragment  $\sigma_{\text{bCC}}$  et  $\sigma_{\text{bCH}_2}$  et l'orbitale 2s du carbone central ont des symétries identiques et des recouvrements non nuls entre elles. On peut donc considérer une interaction à 3 orbitales.

L'OA 2s du carbone central est bien présente dans la fonction d'onde finale. Les OA 2s et 2p<sub>z</sub> des carbones 1 et 3 apparaissent également dans la CLOA l'OM3 ; on a donc bien participation de l'OM  $\sigma_{\text{bCC}}$ , orbitale présentant un mélange entre des OA 2s et 2p<sub>z</sub> sur les carbones extrêmes.

La question se pose donc pour la participation de  $\sigma_{\text{bCH}_2}$ . L'analyse de l'expression de la fonction d'onde 3 ne permet pas de prouver la participation de  $\sigma_{\text{bCH}_2}$  dans la CLOA de l'OM3. En revanche, compte tenu de l'énergie de l'OM 3, qui est légèrement plus haute que l'orbitale 2s du carbone central, la  $\sigma_{\text{bCH}_2}$  a nécessairement contribué.