

TD Q2**Description quantique des molécules : Orbitales Moléculaires (OM)**

CAPACITES EXIGIBLES	ENTRAINEMENT
Identifier les conditions d'interaction de deux OA : recouvrement, critères énergétiques (Q20)	Exos <u>1, 2</u>
Construire des OM de molécules diatomiques par interaction d'OA du même type (s-s, p-p) (Q21)	Exos <u>1, 2</u>
Reconnaître le caractère liant, non-liant ou antiliant d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité (Q22)	Exos <u>3</u>
Identifier la symétrie σ ou π d'une OM à partir de sa représentation conventionnelle ou d'une surface d'iso-densité (Q23)	Exos <u>3</u>
Proposer une représentation conventionnelle d'une OM tenant compte d'une éventuelle dissymétrie du système (Q24)	Exos <u>1, 2</u>
Justifier la dissymétrie d'une OM obtenue par interaction d'OA centrées sur des atomes d'éléments différents (Q25)	Exos <u>1, 2</u>
Prévoir l'ordre énergétique des OM et établir qualitativement un diagramme énergétique d'OM d'une molécule diatomique (Q26)	Exos <u>1, 2, 4</u>
Justifier l'existence d'interactions entre orbitales de fragment en terme de recouvrement ou d'écart d'énergie (Q27)	Exos <u>2, 4</u>
Interpréter un diagramme d'OM obtenu par interaction des orbitales de deux fragments, fournies (Q28)	Exos <u>4</u>
Décrire l'occupation des niveaux d'un diagramme d'OM (Q29)	Exos <u>1, 2, 4</u>
Relier dans une molécule diatomique l'évolution de la longueur et de la constante de force de la liaison à l'évolution de l'ordre de liaison (Q2 α)	Exos <u>1, 2</u>

QCM DE COURS

Les propositions suivantes sont-elles vraies ou fausses ? Justifier.

- 1/ L'interaction de n OA conduit à 2n OM, dont n liantes et n antiliantes.
- 2/ Une OM liante est toujours plus basse en énergie qu'une OM antiliante.
- 3/ Si deux OA de deux atomes différents ont des énergies proches, elles peuvent interagir.
- 4/ L'OM σ du dihydrogène possède un plan nodal.
- 5/ Lorsqu'on étudie le diagramme d'OM de HF, on ne peut pas prendre en compte l'interaction entre les OA 1s(H) et 2s(F), car deux OA n'interagissent notablement que si elles ont même nombre quantique principal.
- 6/ Dans la molécule de Cl₂ (axe de liaison : (Oz)), le recouvrement entre une orbitale 2p_z d'un atome et la 2s de l'autre est nul, contrairement au cas de N₂.
- 7/ Le dibore B₂ est une molécule biradicalaire.
- 8/ Une molécule possédant quatre électrons dans des orbitales liantes et deux électrons dans une orbitale antiliante entre deux atomes a un ordre de liaison de 1 entre ces atomes.

EXERCICES DE COMPETENCES

EXERCICE 1 (**): MOLECULES DIATOMIQUES HOMONUCLEAIRES

On considère la molécule de dichlore.

1/ Etablir le diagramme d'OM de la molécule de dichlore (diagramme non corrélé) en précisant et en justifiant les interactions considérées entre les OA des deux atomes de chlore permettant de construire les OM. En déduire la configuration électronique de la molécule.

2/ L'ionisation de Cl_2 en Cl_2^+ conduit à une diminution de la distance interatomique de 199 à 189 pm. Interpréter cette donnée.

3/ Quelle est la première configuration électronique excitée de Cl_2 ? Expliquer pourquoi le passage de l'état fondamental à cet état excité allonge la longueur de liaison Cl—Cl (de 199 à 247 pm).

EXERCICE 2 (**): STRUCTURE ELECTRONIQUE DE L'AZOTURE DE BORE BN

1/ Représenter le schéma de Lewis l'azoture de bore. Que peut-on remarquer ? Quel est l'ordre de la liaison B—N dans ce modèle ?

On souhaite construire le diagramme d'OM de valence de l'azoture de bore.

2/ Quelles sont les orbitales de valence à considérer ?

3/ En prenant en compte les propriétés de symétrie de ces OA, quelles sont les interactions entre OA du bore d'une part, et OA de l'azote d'autre part, devant *a priori* être prises en compte lors de l'établissement du diagramme d'OM de la molécule d'azoture de bore ?

4/ En prenant en compte la dissymétrie du système, et en négligeant toute interaction s-p, établir le diagramme d'OM de l'azoture de bore. Représenter les OM et indiquer leur nature liante/antiliante/non liante, ainsi que leur symétrie σ ou π (justifier).

5/ Pourquoi le modèle de Lewis et cette modélisation ne sont-ils pas en accord ?

6/ L'allure du diagramme d'OM est en réalité différente, étant donné l'existence d'interactions s-p. Elle est représentée à la page suivante.

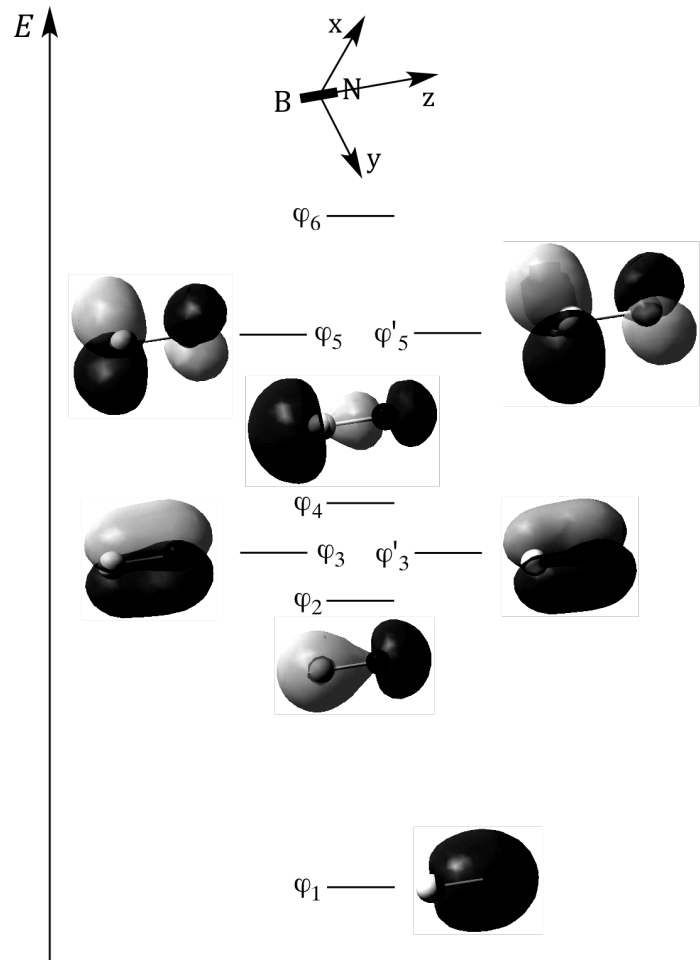
6.1/ Analyser le caractère liant/antiliant/non liant de chaque OM entre B et N (l'OM φ_6 ne sera pas prise en compte). Chaque OM a-t-elle une symétrie σ ou π ?

6.2/ L'allure de l'orbitale φ_4 peut s'expliquer par une interaction à trois OA. Identifier la CLOA dont elle est issue. On pourrait envisager une interaction avec une quatrième OA : laquelle et pourquoi n'intervient-elle pas dans la CLOA en première approximation ?

6.3/ Quelle est la configuration électronique de la molécule dans son état fondamental ? BN est-elle diamagnétique ou paramagnétique ?

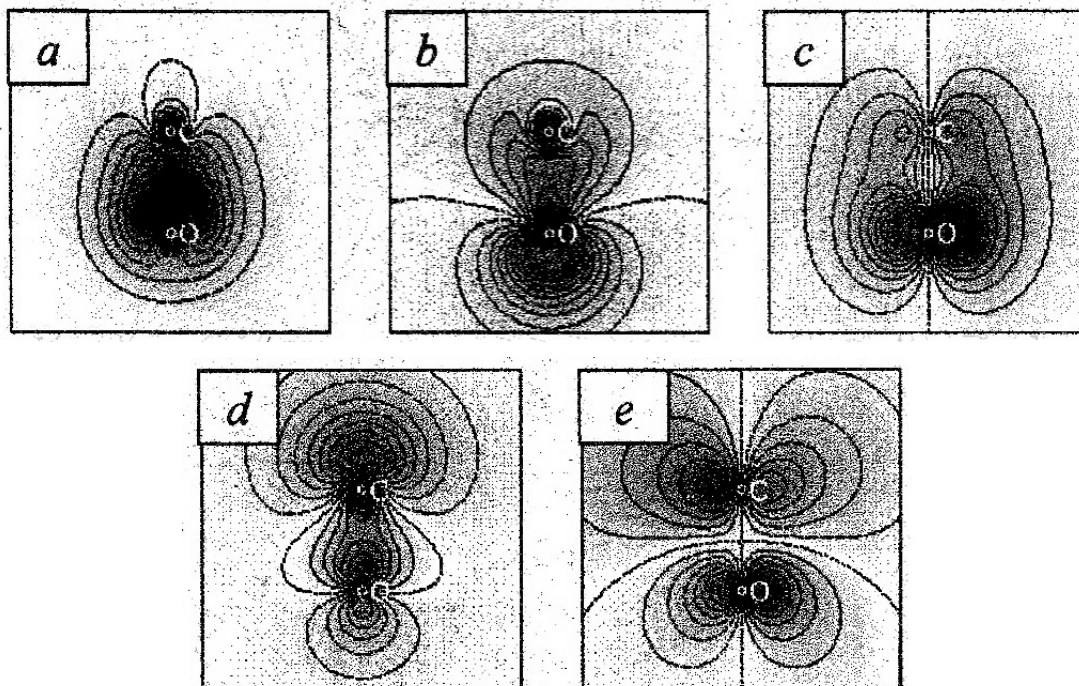
6.4/ Quel est l'ordre de liaison théorique entre B et N ?

6.5*/ Comment peut-on néanmoins concilier le résultat de la théorie des OM et le modèle de Lewis ?



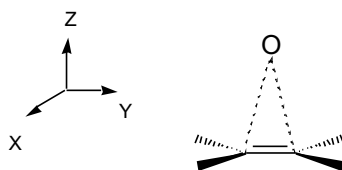
EXERCICE 3 (): OM DU MONOXYDE DE CARBONE**

Reconnaître le caractère liant, antiliant ou non liant des OM à partir des surfaces d'isodensité correspondantes. Identifier la symétrie σ ou π de ces OM :



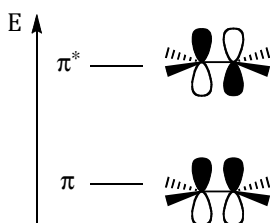
EXERCICE 4 (): ORBITALES MOLECULAIRES DE L'OXIRANE ET METHODE DES FRAGMENTS**

On cherche ici à construire les orbitales moléculaires de l'oxirane, un époxyde, par interaction des orbitales moléculaires de deux fragments : **éthylène** et **O atomique** représentés ci-dessous :



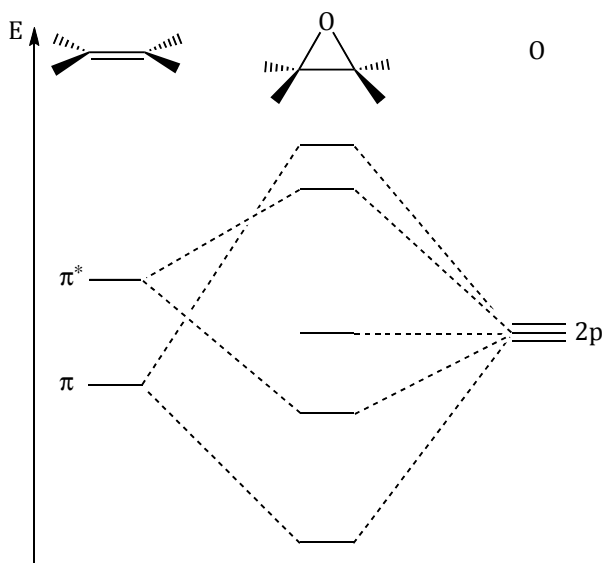
On recherche uniquement les OM de valence de l'oxirane.

En première approximation, on considère les seules OM π de l'éthylène (voir ci-dessous). Pour l'oxygène, on ne retiendra que les OA 2p, l'OA 2s étant trop basse en énergie. Pour faciliter la construction du diagramme d'interaction, on suppose que les orbitales atomiques 2p de l'oxygène se positionnent exactement au milieu des OM π de l'éthylène.



1/ Montrer qu'il y a deux interactions à deux orbitales d'énergie équivalente à considérer et préciser le type de recouvrement pour chaque interaction.

Le diagramme d'interaction des deux fragments est donné ci-dessous :



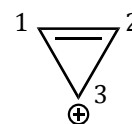
2/ Commenter l'ordre énergétique des OM obtenues par interaction des deux fragments.

3/ Dessiner les cinq OM obtenues par combinaison symétrique et/ou antisymétrique des fragments de départ.

4/ Placer les électrons dans les OM. Que peut-on dire de l'orbitale moléculaire la plus haute occupée ? Combien de recouvrements antiliants présente l'orbitale moléculaire la plus basse vacante, et entre quels atomes ?

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

On considère le cation cyclopropényle ci-contre (les atomes de carbone y sont numérotés) :



Le système π de ce cation est représenté par les trois OM suivantes :

$$\phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 + p_2 + p_3) \quad \phi_2 = \frac{1}{\sqrt{6}}(p_1 - 2p_2 + p_3) \quad \phi_3 = \frac{1}{\sqrt{2}}(p_1 - p_3)$$

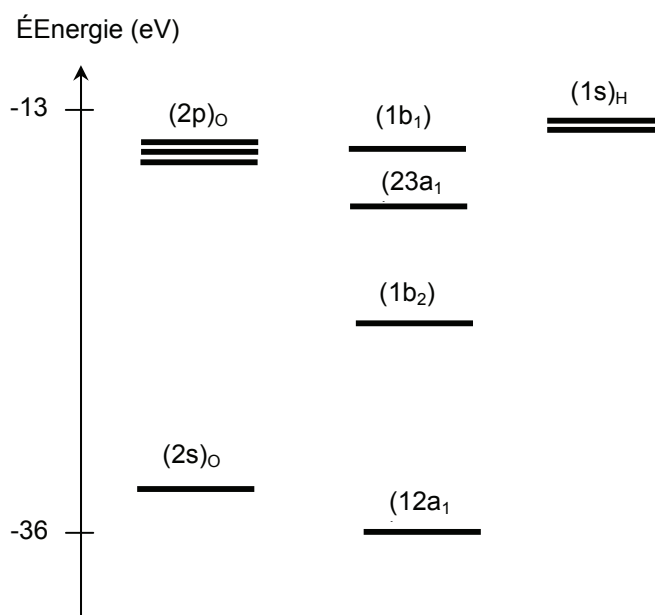
1/ Que désigne la locution « OM du système π » ?

2/ Identifier les OA p_1 , p_2 et p_3 qui apparaissent dans les trois OM du système π .

3/ Donner le diagramme d'OM du système π de ce cation, sachant que le niveau d'énergie le plus élevé est dégénéré. Représenter les trois OM en représentation conventionnelle. Préciser le remplissage électronique de ce diagramme.

EXERCICE 6 (*) : ORBITALES MOLECULAIRES DE L'EAU [D'APRES ENS]**

La figure ci-dessous représente la position des niveaux énergétiques des 4 orbitales moléculaires (OM) de plus basse énergie de la molécule d'eau, ainsi que celle des orbitales atomiques (OA) de valence des atomes constitutifs de celle-ci.

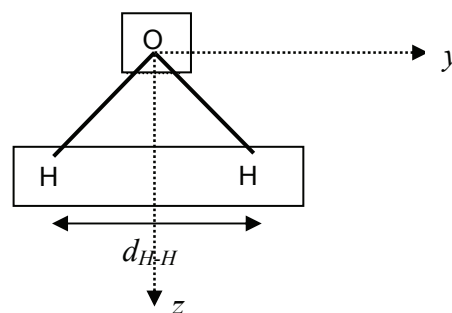


1/ Effectuer le remplissage électronique des niveaux d'énergie sur ce diagramme.

On peut obtenir, de manière simple, des informations sur la forme des différentes OM de la molécule d'eau en considérant que celle-ci est constituée de deux fragments (voir ci-contre) : le premier est constitué par l'atome d'oxygène central, le second est constitué par les deux atomes d'hydrogène terminaux.

2/ Représenter les différentes orbitales atomiques ou moléculaires mises en jeu pour chacun des deux fragments de la molécule d'eau.

3/ La distance d_{H-H} entre les deux atomes d'hydrogène dans le fragment correspondant vaut environ 160 pm, alors que le rayon



covalent de H vaut 32 pm. Que peut-on en déduire quant aux orbitales moléculaires du fragment H_2 ?

4/ L'OM ($1b_1$) est confondue avec l'une des orbitales atomiques de l'oxygène. Laquelle et pourquoi ? Préciser le caractère liant, antiliant ou non liant de l'OM ($1b_1$).

5/ L'orbitale moléculaire antiliante du fragment H_2 ne peut interagir qu'avec une seule orbitale du fragment O. Cette interaction conduit notamment à la formation de l'orbitale ($1b_2$).

5.a/ Quelle orbitale du fragment O est mise en jeu dans cette interaction et pourquoi ?

5.b/ Compte tenu de la position relative des orbitales sur le diagramme d'interaction, préciser le caractère liant, antiliant ou non liant de l'interaction conduisant à ($1b_2$). Justifier.

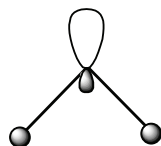
5.c/ Représenter schématiquement l'OM ($1b_2$).

6/ L'OM ($1a_1$) est le résultat de l'interaction de trois orbitales, mais en première approximation, on peut considérer que seules deux de ces orbitales sont mises en jeu dans sa formation.

6.a/ Quelles sont ces deux orbitales ? Justifier l'approximation faite.

6.b/ Donner une représentation de cette OM.

7/ L'orbitale ($2a_1$) est représentée schématiquement ci-dessous :

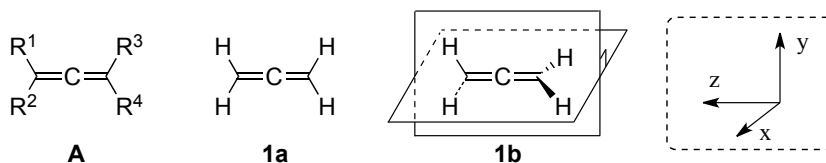


7.a/ Préciser, en justifiant votre réponse, le caractère liant, antiliant ou non liant de l'OM ($2a_1$).

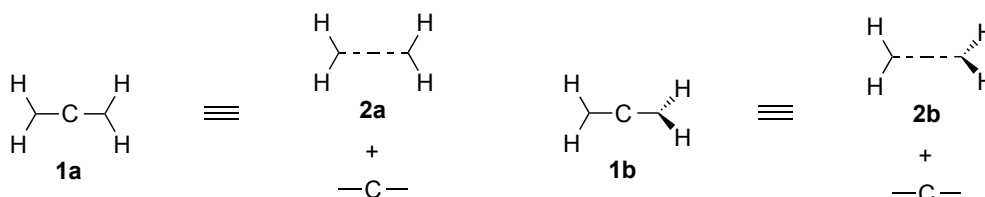
7.b/ Quelle(s) OM traduit(en)t le caractère de base de Lewis de la molécule d'eau ? Discuter ce résultat en relation avec sa représentation de Lewis.

EXERCICE 7 (****) : STRUCTURE ELECTRONIQUE DES ALLENES [D'APRES X 2016]

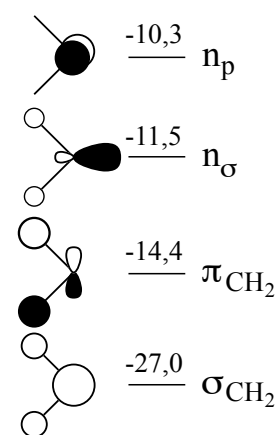
Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques $C=C$ sur un même atome de carbone (structure **A**). Le propa-1,2-diène peut exister dans deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan Oyz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH_2 sont dans deux plans orthogonaux (Oyz et Oxz) :



Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations **1a** ou **1b** de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment $[CH_2\text{---}CH_2]$ qui correspond à une molécule d'éthène étirée, sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH_2 dans des plans orthogonaux) :



Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, sont proposés à la page suivante. Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH₂ les plus basses en énergie représentées ci-contre, avec leurs énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM de valence seront prises en compte.



1/ Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH₂ en expliquant la démarche.

2/ Donner le caractère liant, antiliant ou non liant entre l'atome de carbone et chacun des atomes d'hydrogène des quatre OM représentées, en justifiant les réponses. Préciser quelles OM de valence n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.

3/ Commenter brièvement la structure de l'une des OM de **2a**, au choix, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment CH₂.

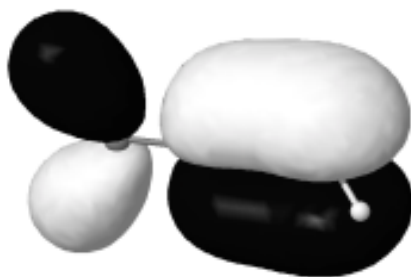
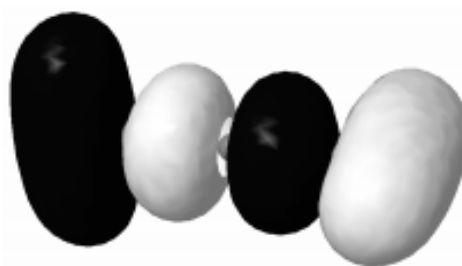
4/ Représenter les OA de la couche de valence du carbone (C central de **1a**, OA 2s et 2p). Présenter sous forme de tableau les symétries de chacune de ces OA et des OM de valence du fragment **2a** par rapport aux plans (Oyz), (Oxz) et (Oxy) (S = symétrique, A = antisymétrique)

5/ En comparant ces symétries, retrouver les interactions entre les OM de **2a** et les OA du carbone central du diagramme de **1a**. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitaux qui ont lieu entre les OM liantes de type π de **2a** avec les OA p du carbone.

6/ Commenter brièvement la modification du diagramme de la molécule d'éthène étirée de la configuration **2a** à la configuration **2b**.

7/ En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b**, expliquer pourquoi la structure **1b** du propa-1,2-diène est la plus stable.

8/ Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros j et k des deux OM occupées de **1b** (notées OM_j et OM_k), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites ci-dessous :

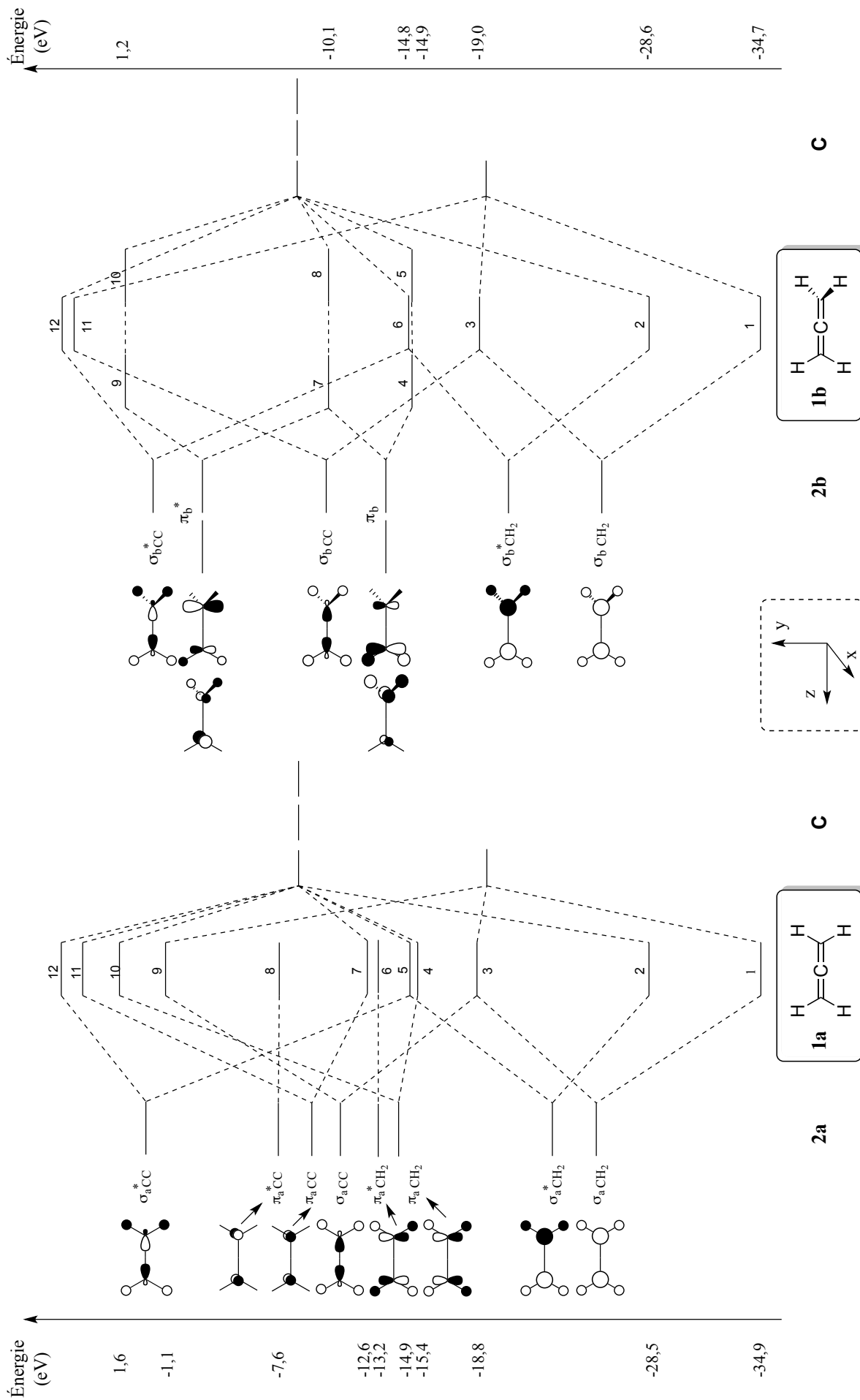
OM_jOM_k

L'OM3 (niveau n°3) de **1b** se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

$$OM3 = -0,28 (2s)_{C_1} + 0,42 (2p_z)_{C_1} + 0,43 (2s)_{C_2} - 0,28 (2s)_{C_3} - 0,42 (2p_z)_{C_3} - 0,27 \sum_{i=1}^4 (1s)_{H_i}$$

La notation $(2s)_{C_2}$ y représente par exemple l'OA 2s du carbone numéroté 2 (le carbone central).

9/ D'après le diagramme d'OM de **1b** et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.



Les énergies des niveaux des OM numérotés 1 à 10 sont indiquées pour les deux configurations **1a** et **1b**