

DM n°2 de Chimie : Orbitales moléculaires

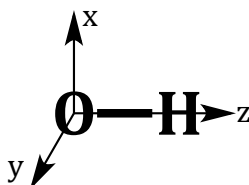
Pour le vendredi 29/09/17

Dans ce devoir, les questions en gras correspondent à des capacités exigibles du programme que vous devez maîtriser en priorité.

PROBLEME 1 : CHIMIE INTERSTELLAIRE

L'observation fine du spectre de la lumière émise par différentes régions de l'espace donne des indications précises sur la présence d'espèces exotiques que l'on ne peut observer sur Terre que de manière très fugace. L'étude théorique de ces espèces permet de décrypter ces spectres souvent très complexes.

Dans cet exercice, on étudie les OM du radical hydroxyle OH, l'un des plus abondants dans le milieu interstellaire, à l'aide de la méthode CLOA. On adopte un repère cartésien orthonormé (Oxyz) dont l'axe (Oz) correspond à l'axe internucléaire O—H. L'atome d'oxygène est placé à l'origine du repère :



L'énergie des OM les plus basses en énergie, notées φ_i , a pu être déterminée :

OM	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
Energie (eV)	- 529	- 32,4	- 17,7	- 14,9	- 14,9	- 3,1

1/ Rappeler la démarche suivie lorsque l'on cherche les OM d'une molécule diatomique dans l'approximation CLOA.

2/ A partir des données énergétiques, identifier l'OA φ_1 , en justifiant la réponse.

3/ Parmi les OA de valence de l'oxygène, justifier que seules les OA 2s et 2p_z peuvent interagir avec l'OA 1s_H de l'hydrogène. En prenant en compte les données ci-dessous, comment le problème peut-il se simplifier en première approximation ?

Sous-couche	2s _O	2p _O	1s _H
Energie (eV)	- 30,6	- 14,9	- 13,6

4/ Construire le diagramme des OM du radical OH et préciser le remplissage des OM de cette espèce à l'état fondamental. Représenter les différentes OM. Ne pas oublier de préciser le repère orthonormé commun à ces représentations conventionnelles, et de prendre en compte l'éventuelle asymétrie des OM. On respectera la nomenclature des φ_i précisée en début de problème.

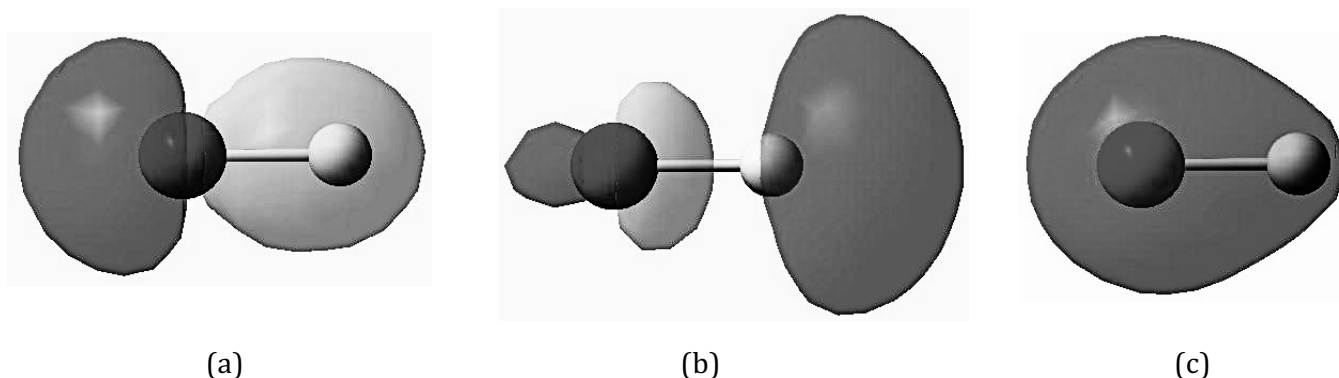
5/ Quelles sont les OM liantes ? antiliantes ? non-liantes ? Comment pourrait-on également noter les OM φ_3 et φ_6 , en prenant en compte leur symétrie ?

6/ Calculer la stabilisation globale apportée par la formation du radical OH à partir des atomes isolés.

7/ Quel est l'indice de liaison O—H théorique dans ce radical ? Est-ce conforme à la représentation de Lewis de ce radical ?

8/ Peut-on prévoir un allongement ou un rétrécissement de la liaison O—H dans l'ion hydroxyde OH⁻, par rapport à celle dans le radical OH ? Justifier.

Un logiciel de calcul quantique donne en réalité les surfaces d'isodensité suivantes pour les OM ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_6 (89 % de la densité électronique est concentrée à l'intérieur de ces surfaces), ce qui peut paraître surprenant de prime abord :



9/ Identifier chacune de ces trois OM à sa représentation. Sur quelle hypothèse doit-on visiblement revenir si l'on veut décrire les OM du radical OH ?

PROBLEME 2 : STABILISATION D'UN CARBOCATION PAR MESOMERIE

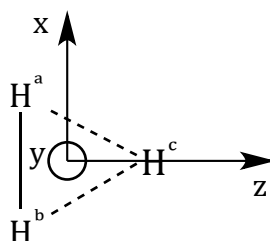
Dans ce problème, on se propose d'expliquer l'origine orbitale de la stabilisation d'un carbocation par un substituant mésomère donneur. Après avoir construit les OM du cation méthylium CH_3^+ , on s'intéresse au carbocation modèle CH_2Cl^+ , où un des H a été remplacé par un halogène, qui constitue un groupement (+M).

A. OM du cation méthylium CH_3^+

Le diagramme d'OM du cation méthylium est obtenu par la méthode des fragments, à partir de H_3 triangulaire plan d'une part, et C^+ d'autre part.

A.1/ Détermination des OM de H_3 triangulaire plan

Le diagramme d'OM de H_3 triangulaire plan est lui-même obtenu par la méthode des fragments, par interaction des OM de deux fragments H_2 ($\text{H}^a\text{—H}^b$) et H (H^c) :



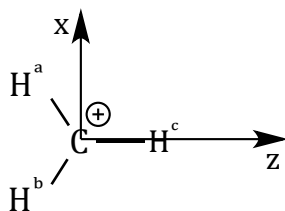
A.1.a/ Rappeler le diagramme énergétique et la représentation conventionnelle des OM de valence du fragment $\text{H}^a\text{—H}^b$.

A.1.b/ En considérant la symétrie des deux fragments par rapport à un plan de symétrie des deux fragments à préciser, discuter, pour chacune des OM du fragment $\text{H}^a\text{—H}^b$, de la possibilité d'une interaction avec l'OA 1s de H^c .

Des calculs quantiques montrent que les énergies des OM de H_3 triangulaire plan sont proches (voisines de $-13,6$ eV) ; de plus, les deux OM les plus élevées en énergie sont dégénérées.

A.1c/ En déduire le diagramme d'OM de H_3 triangulaire plan, sur lequel on précisera la forme des OM. On notera ces OM φ_1 , φ_2 et φ'_2 , les deux dernières étant dégénérées.

A.2/ Détermination des OM du cation méthylum



A.2.a/ Les quatre OA de valence du fragment C^+ à considérer ont pour énergies $-19,4$ eV et $-10,7$ eV. Identifier ces OA et leur attribuer une énergie.

A.2.b/ Pour chaque OA du carbone, avec quelle OM du fragment H_3 peut-elle éventuellement interagir ? Argumenter soigneusement la réponse, en prenant en compte des arguments de symétrie ET de recouvrement d'orbitales de fragment. On arrivera à la conclusion que seules trois interactions à deux orbitales de fragment sont à considérer.

Ci-contre, on trouve l'allure énergétique du diagramme d'OM du cation méthylum.

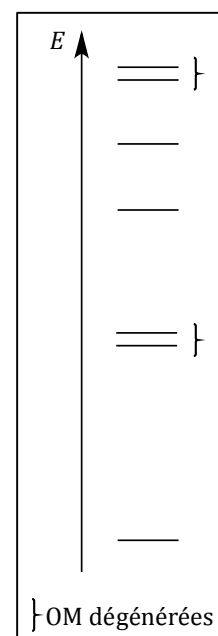
A.2.c/ En déduire un diagramme d'interaction pour le cation méthylum, en figurant la forme des OM obtenues.

Données : des calculs quantiques indiquent que toutes les OM antiliantes ont une énergie supérieure à -5 eV.

A.2.d/ Sur le diagramme précédent, préciser les représentations conventionnelles des OM. Préciser la nature liante (L), non-liante (NL) ou antiliante (AL) des OM entre l'atome de carbone et les atomes d'hydrogène.

A.2.e/ Préciser le remplissage des OM de CH_3^+ . Quelle est l'OM rendant compte de la lacune électronique présente sur le schéma de Lewis de CH_3^+ ?

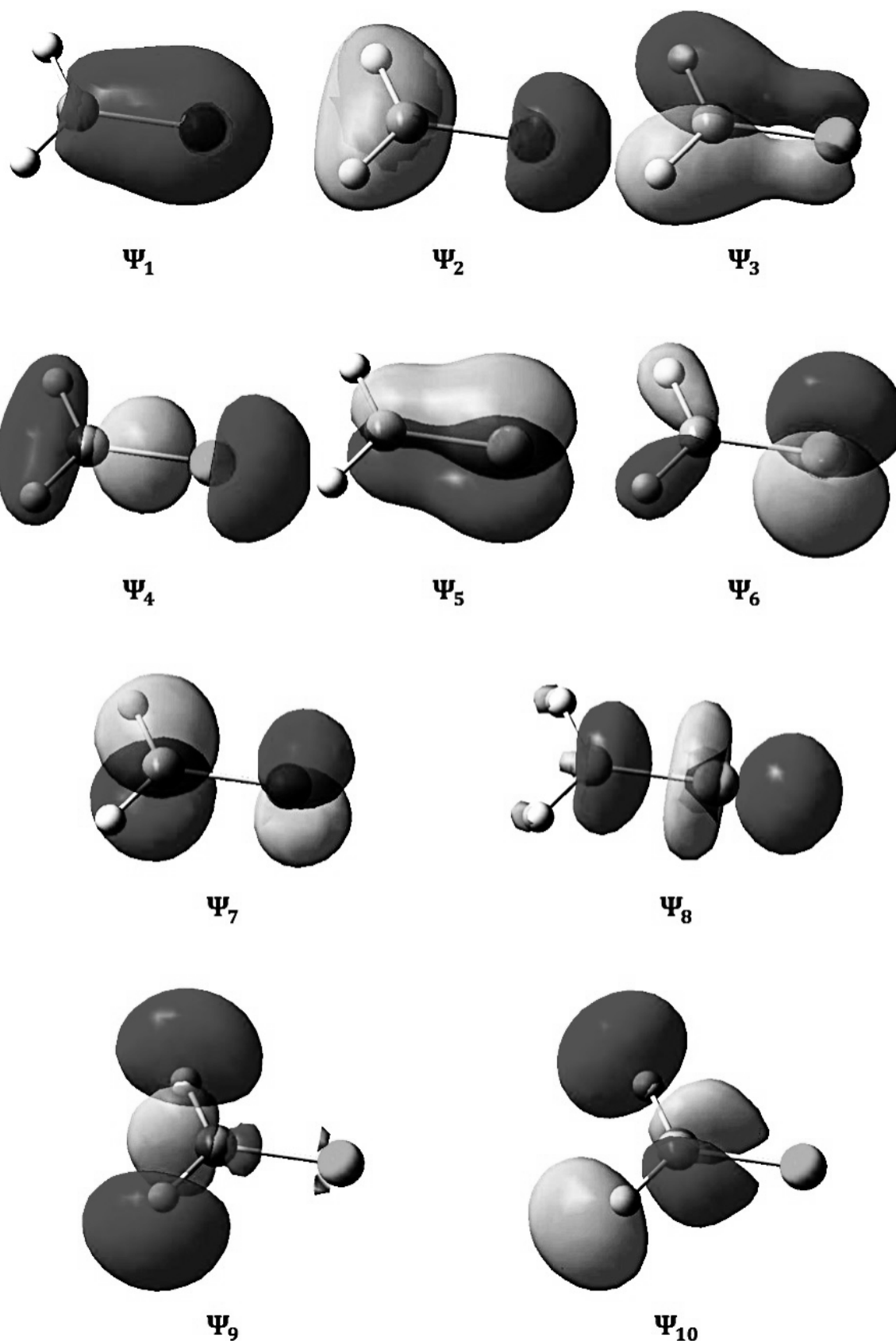
A.2.f/ Sur le diagramme précédent, préciser si chacune des OM est plutôt localisée sur l'atome de carbone ou les atomes d'hydrogène. Au bilan, justifier que l'atome de carbone concentre nettement la charge positive du cation méthylum.



B. OM du cation CH_2Cl^+ : stabilisation par mésomérie

Afin d'interpréter, dans le cadre de la théorie des OM, la stabilisation d'un carbocation par un substituant mésomère donneur, on choisit d'étudier le carbocation CH_2Cl^+ . Pour cela, on fournit en annexe la représentation des orbitales frontalières (orbitales occupées de plus haute énergie + orbitales vacantes de plus basses énergie) de ce cation. On se propose d'établir le diagramme d'interaction des fragments CH_2^+ d'une part, Cl d'autre part, afin de comprendre l'origine de ces OM. On montrera alors que la charge positive est bien davantage délocalisée que sur le cation méthylum.

En annexe, vous trouverez le diagramme d'interaction de valence incomplet entre les fragments CH_2^+ d'une part, Cl d'autre part. Certains traits de corrélation ont été représentés, d'autres seront à compléter. Les OM Ψ_i du cation CH_2Cl^+ sont représentées ci-dessous. L'origine du repère est toujours prise sur l'atome de carbone.



B.1/ Identifier la nature liante (L), antiliante (AL) ou non-liante (NL) des dix OM du cation CH_2Cl^+ entre les atomes de carbone et de chlore. Dans le cas d'OM liantes ou antiliantes, l'OM est-elle de type σ ou π autour de cette liaison ?

Les OM Ψ_1 et Ψ_2 sont des combinaisons linéaires de trois orbitales de fragment, comme indiqué par les traits de corrélation tracés sur le diagramme d'interaction de CH_2Cl^+ en annexe. Quant aux OM Ψ_9 et Ψ_{10} , elles peuvent être considérées comme localisées sur le fragment CH_2^+ .

Les OM Ψ_3 à Ψ_8 sont en revanche des combinaisons linéaires d'une orbitale du fragment CH_2^+ ($2a_1$, $1b_1$ ou $1b_2$) et d'une orbitale $3p$ du fragment Cl. On cherche à expliciter ces combinaisons.

B.2/ Compléter le tableau de symétrie suivant pour les orbitales de fragment à considérer :

	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)						
Symétrie par rapport à (Oyz)						

B.3/ En déduire l'expression de chacune des OM de Ψ_3 à Ψ_8 , sous la forme :

$$\Psi_i = (\text{orbitale de fragment } \text{CH}_2^+) \pm (\text{orbitale de fragment Cl})$$

Compléter alors le diagramme d'interaction de CH_2Cl^+ , en traçant les traits de corrélation manquants.

B.4/ Remplir le diagramme d'interaction de CH_2Cl^+ de ses électrons de valence.

B.5/ En déduire l'indice de liaison entre C et Cl. Quelle est la nature de la liaison entre ces deux atomes ?

B.6/ En commentant l'allure d'une OM particulière, et en la comparant à son équivalent dans le diagramme d'OM de CH_3^+ , expliquer pourquoi on peut dire que la charge positive du carbocation a été partiellement délocalisée du carbone vers le chlore. Le modèle de Lewis en rend-il compte également ?

ANNEXE (à rendre avec la copie)

