

Correction TD : Q_2 Orbitales moléculaires

Exercice 1 : Règles de construction pour un diagramme d'OM (*)

1. Vrai ou faux

Préciser en justifiant votre réponse si les affirmations suivantes sont vraies ou fausses.

1. L'interaction de n orbitales atomiques fournit $2n$ orbitales moléculaires.

Faux. L'interaction de n OA fournit n OM.

2. La condition pour que deux orbitales interagissent est qu'elles soient proches en énergie.

Faux. Il faut aussi que leur recouvrement soit non nul.

3. Une molécule possède 4 électrons dans des orbitales liantes et 2 dans une antiliante. Son ordre de liaison vaut 1.

Vrai.

4. L'interaction de deux orbitales identiques ne conduit qu'à une orbitale moléculaire liante.

Faux. Elle conduit à une orbitale moléculaire liante et une orbitale moléculaire antiliante.

5. Pour obtenir une orbitale π , il faut faire interagir une orbitale p_x d'un atome et une orbitale p_y d'un autre.

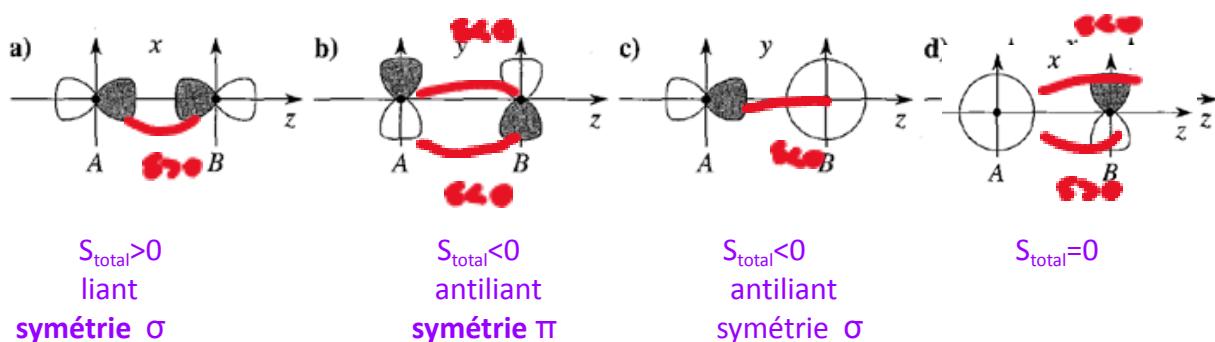
Faux. Le recouvrement entre une orbitale p_x et une orbitale p_y est nul.

6. Pour une molécule diatomique, le plus grand coefficient d'une orbitale moléculaire est sur l'atome le plus électronégatif.

Faux. Ce n'est vrai que pour l'orbitale moléculaire liante.

2. Recouvrement d'orbitales atomiques

Indiquer si les orbitales atomiques ci-dessous se recouvrent. Si oui, indiquer si ce recouvrement est liant et antiliant ainsi que le caractère σ ou π de leur recouvrement.

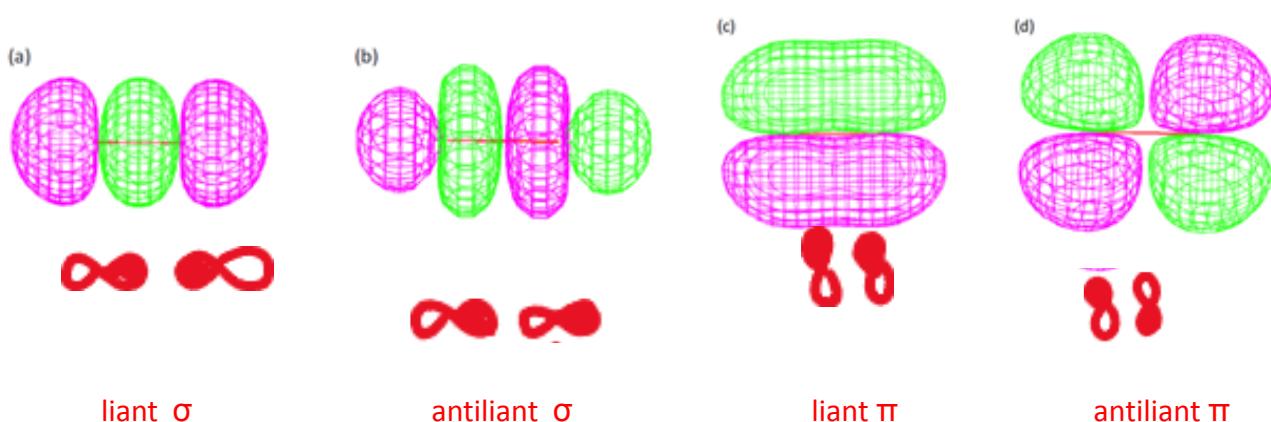


Exercice 2 : Étude de surfaces d'isodensité (*)

On donne ci-dessous les surfaces d'isodensité de certaines OM de la molécule de dioxygène O₂.

1. Indiquer la nature liante/antiliante et la symétrie σ/π de ces OM.

2. Donner la représentation conventionnelle de ces orbitales.



Exercice 3 : Molécule diatomique homonucléaire - Diagramme d'OM pour la molécule de dibore B₂(**)

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de bore (₅B)

Pour le bore (Z = 5) : 1s² 2s² 2p¹

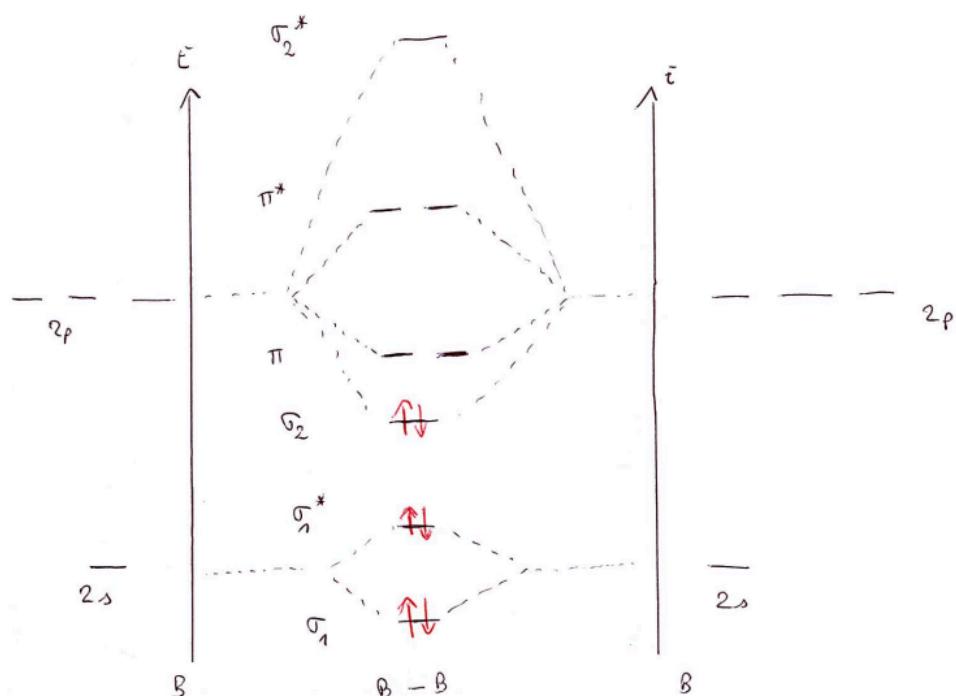
Dans ce qui suit, on se propose de tracer le diagramme d'orbitales moléculaires théorique de la molécule de dibore (B₂). On choisira l'axe z selon l'axe de la molécule.

2. Donner les 2 critères nécessaires pour que 2 OA puissent interagir et former des OM.

Pour que deux orbitales atomiques puissent interagir :

- Elles doivent se recouvrir (et donc avoir les mêmes propriétés de symétrie)
- Elles doivent être proches en énergie

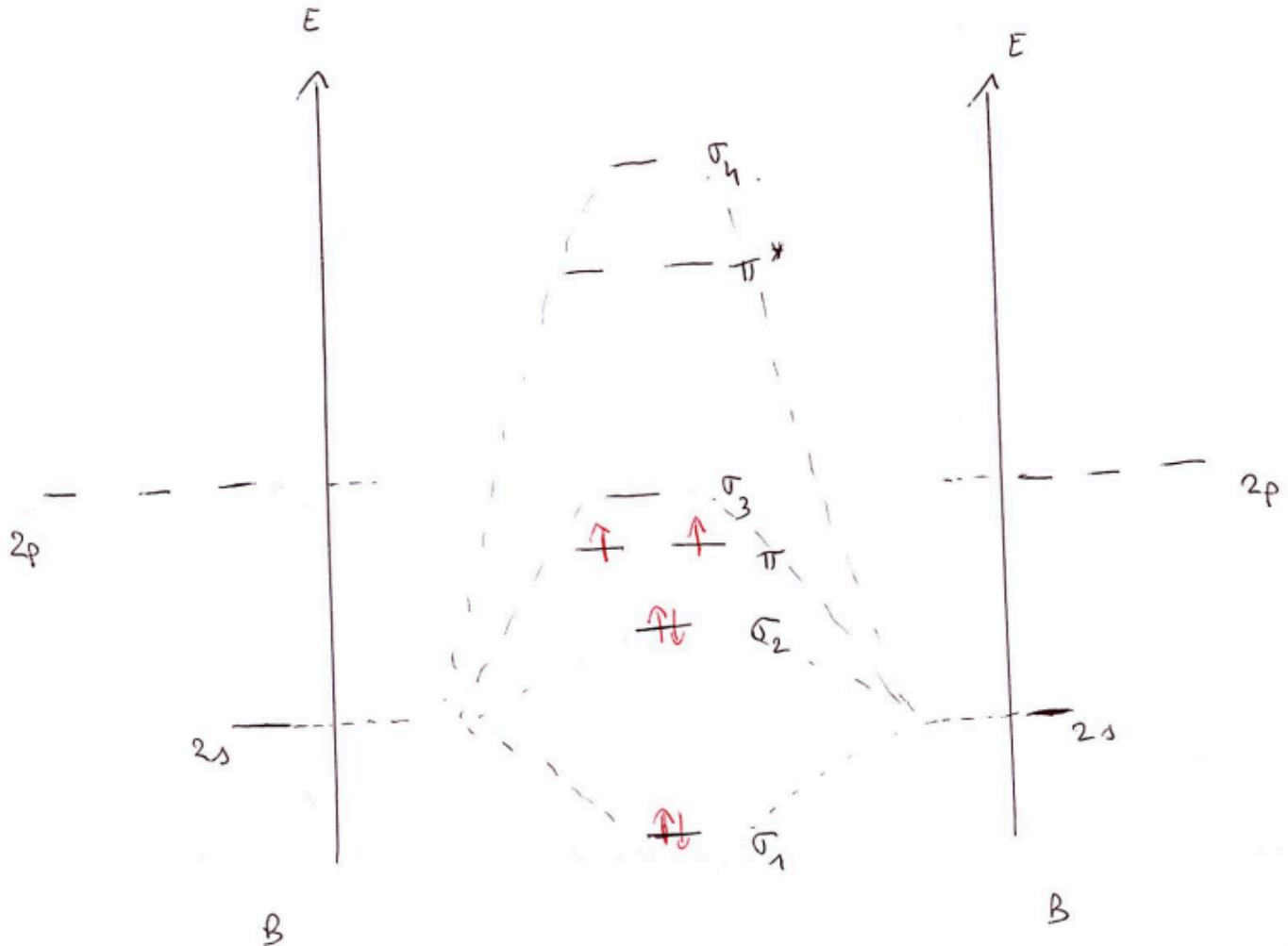
3. On fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de corrélation 2s-2p. Représenter le diagramme des OM de B₂ et donner la configuration électronique du dibore dans cette hypothèse, ainsi que son indice de liaison.



Configuration électronique : (σ₁)² (σ₁^{*})² (σ₂)²

Indice de liaison : $i = \frac{4-2}{2} = 1$

4. On fait l'hypothèse qu'il y a corrélation 2s-2p. Représenter le diagramme des OM de B₂ et donner la configuration électronique du dibore dans cette hypothèse, ainsi que son indice de liaison.



Bien appliquer le respect de la règle de Hund sur le diagramme pour la répartition des électrons π

Configuration électronique : $(\sigma_1)^2 (\sigma_1^*)^2 (\pi_x)^1 (\pi_y)^1$

Indice de liaison : $i = \frac{4-2}{2} = 1$

5. Sachant que le dibore est paramagnétique, en déduire laquelle des 2 hypothèses est correcte.

Si le dibore est paramagnétique, cela signifie qu'il possède des électrons non appariés. Ainsi, il faut tenir compte de la corrélation s-p pour la construction de son diagramme d'OM.

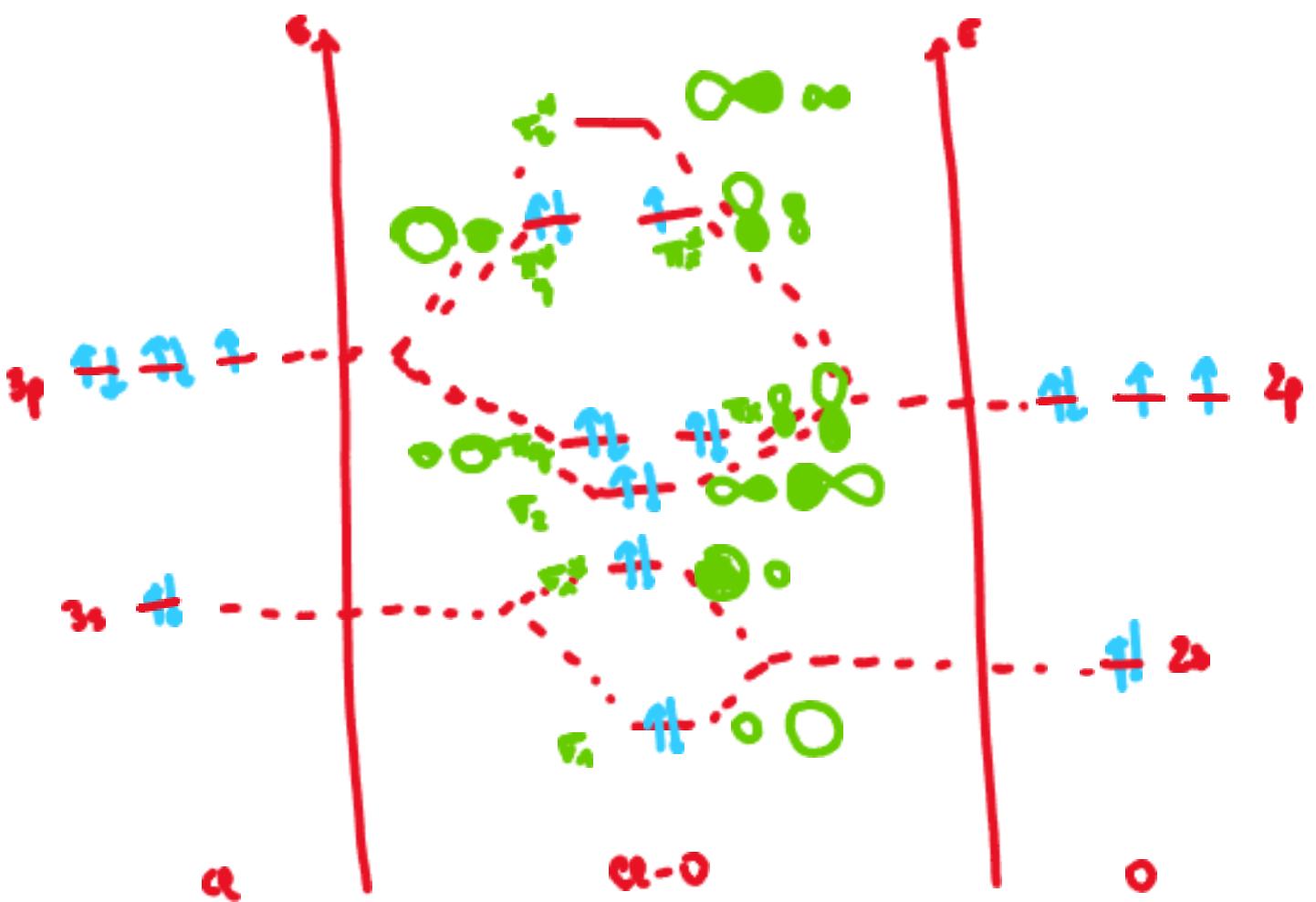
Exercice 4 : Molécule diatomique hétéronucléaire - Diagramme d'OM pour le radical ClO (**)

1. Le radical ClO a un diagramme simple similaire à celui de O₂. En déduire si ce diagramme est corrélé ou non corrélé.

Le diagramme du dioxygène est non corrélé (on néglige les interactions entre orbitales s et p). On supposera donc le diagramme du radical ClO non corrélé.

2. Représenter le diagramme des OM de ClO. Donner la représentation conventionnelle et nommer chacune des OM, en précisant le caractère liant, non liant ou antiliant.

L'oxygène est plus électronégatif que le chlore : les OA de l'oxygène sont donc plus basses que les OA du chlore.



3. En déduire l'ordre de liaison de ClO. Que peut-on dire de ses propriétés magnétiques ? Comparer ces résultats avec ceux obtenus avec la formule de Lewis.

$$i = \frac{1}{2}(8 - 5) = 1,5$$

Cela n'est pas vraiment en accord avec le modèle de Lewis.



De plus, d'après Lewis, il y a deux doublets non liants sur O et l'électron célibataire. D'après la théorie des OM, l'électron célibataire est plutôt porté par le chlore puisque Π_x^* est davantage localisée sur Cl.

Enfin, l'oxygène semble plutôt posséder 3 doublets non liants, modélisés par σ_1 , Π_x et Π_y .

Vu ce diagramme d'OM, le radical est paramagnétique (présence d'électron non apparié).

Exercice 5 : Molécule diatomique hétéronucléaire – Diagramme d'OM pour l'azoture de bore BN (***)

1. Donner un 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 ?

Les orbitales atomiques à considérer sont celles qui contiennent les électrons de valence :

- Pour le bore : $2s_B$ et $2p_B$
- Pour l'azote : $2s_N$ et $2p_N$

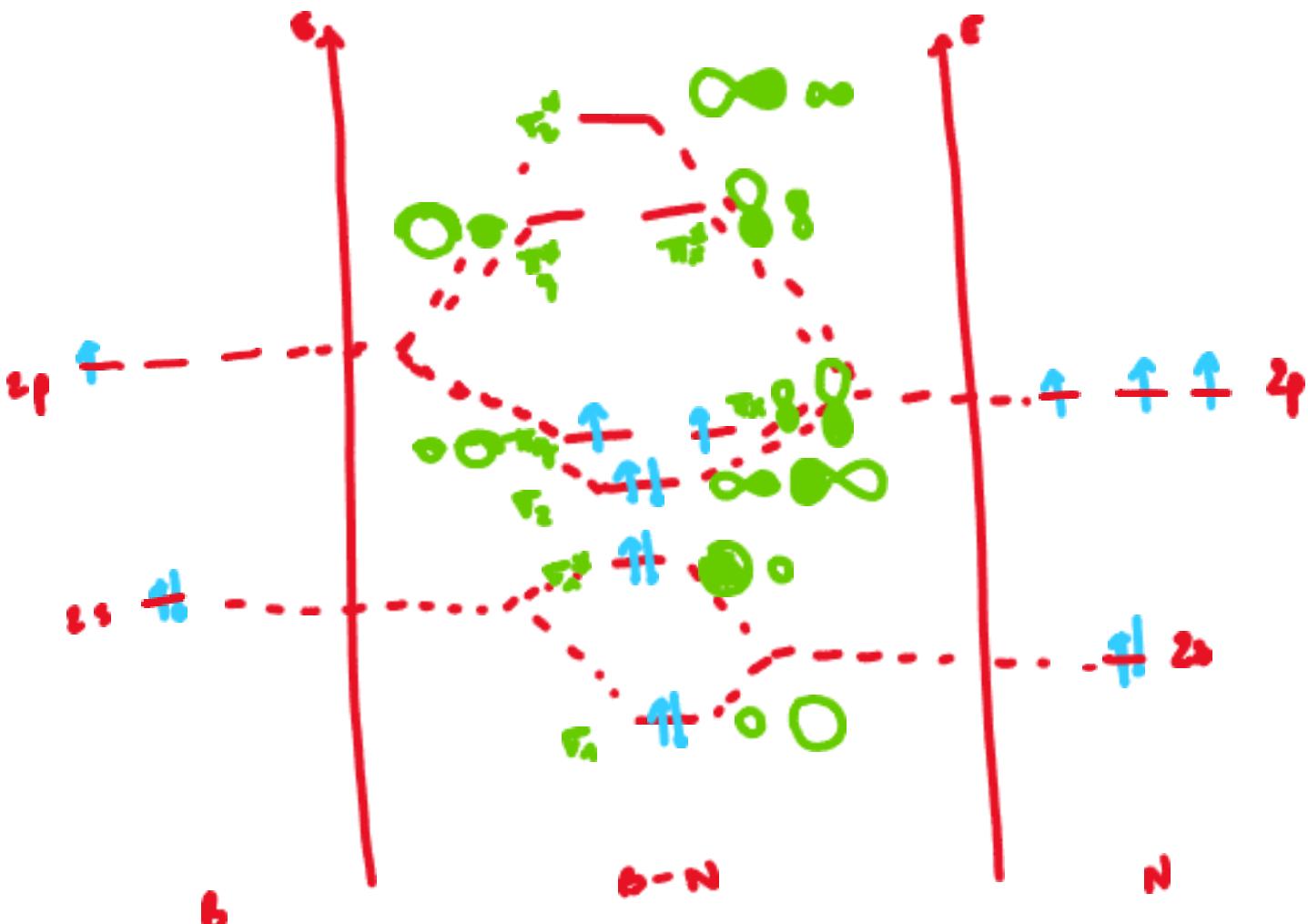
3. En prenant en compte les propriétés de symétrie de ces OA, quelles sont les interactions entre OA du bore d'une part, et OA de l'azote d'autre part, devant a priori être prises en compte lors de l'établissement du diagramme d'OM de la molécule d'azoture de bore ?

Les orbitales atomiques qui ont la même symétrie sont les suivantes :

- $2s_B$ $2s_N$ $2p_{z,B}$ et $2p_{z,N}$
- $2p_{x,B}$ et $2p_{x,N}$
- $2p_{y,B}$ et $2p_{y,N}$

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 .

0



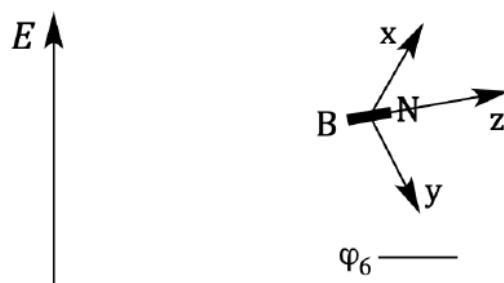
5. Pourquoi le modèle de Lewis et cette modélisation ne sont-ils pas en accord ?

Il est possible de calculer l'indice de liaison pour BN :

$$i = \frac{1}{2}(6 - 2) = 2$$

Ce qui n'est pas en accord avec le modèle de Lewis.

6. L'allure du diagramme d'OM est en réalité différente, étant donné l'existence d'interactions s-p. Il est représenté ci-contre.



6.1. Analyser le caractère liant/antiliant/non liant de chaque OM entre B et N. 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 O A. 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 ?

Cette OM correspond à l'interaction entre 3 OA : $2s_B$ $2p_{z,B}$ et $2p_{z,N}$

On peut aussi envisager l'interaction avec l'orbitale $2s_N$ mais elle est plus loin en énergie.

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

Configuration électronique : $(\varphi_1)^2 (\varphi_2)^2 (\varphi_3)^2 (\varphi_3')^2$

BN est alors diamagnétique : tous les électrons sont appariés.

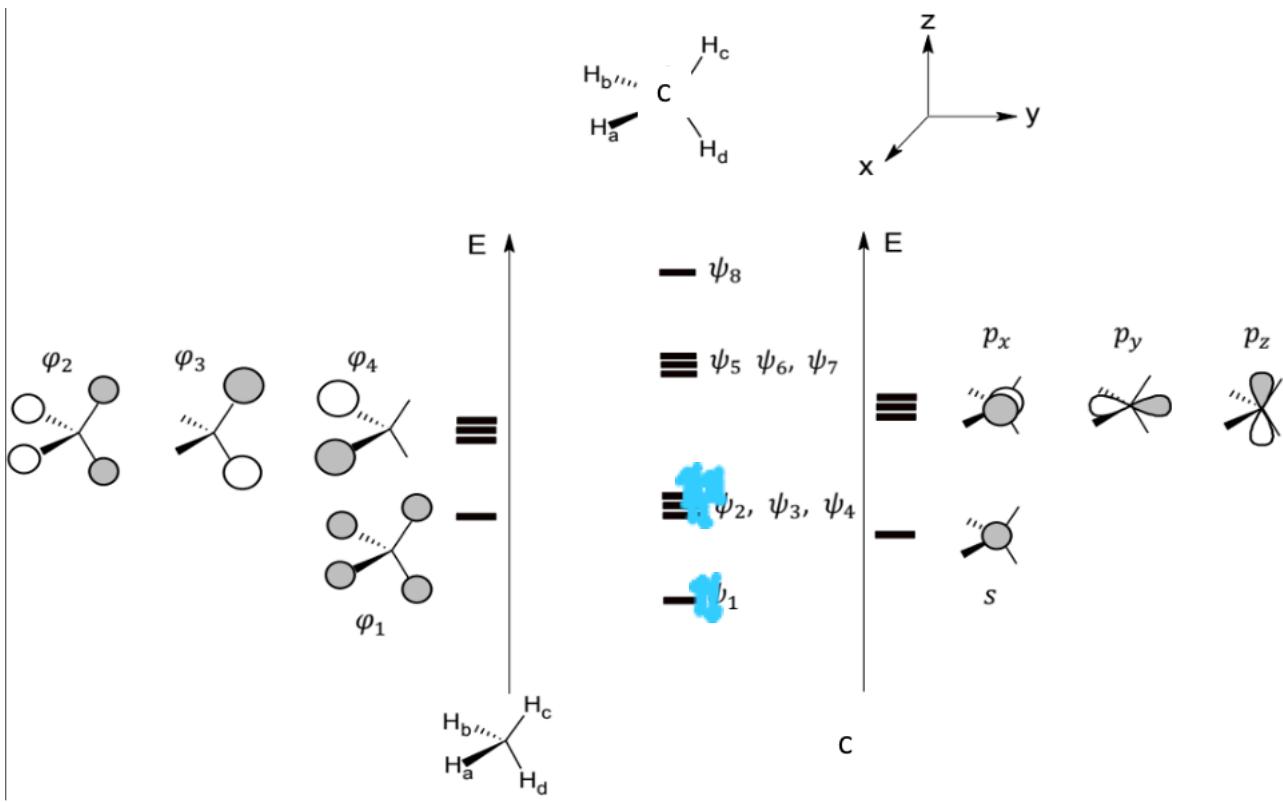
6.4. Comparer les informations fournies par ce diagramme d'OM et par le modèle de Lewis.

$$i = \frac{1}{2}(6 - 0) = 3 \quad \square \text{ cohérent avec Lewis.}$$



Exercice 6 : Méthode des fragments - Construction du diagramme d'OM du méthane CH₄(***)

On cherche à construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de méthane CH₄, en la décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier ; le second est l'atome de carbone central (numéros atomiques Z=1 pour l'hydrogène et Z=6 pour le carbone).



1. Reproduire le tableau suivant et analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie (xOy) et (yOz).

On notera S une orbitale symétrique par rapport au plan de symétrie, A une orbitale antisymétrique.

Orbitale	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	s	p_x	p_y	p_z
Plan (xOy)	S	S	A	S	S	S	S	A
Plan (yOz)	S	S	S	A	S	A	S	S

2. Indiquer, à l'aide d'une analyse graphique, si les orbitales φ_1 et p_y peuvent interagir. Même question pour les orbitales φ_2 et s.

φ_1 et p_y



Ces orbitales ne peuvent donc pas interagir.

3. Déduire des questions 1. et 2. que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.

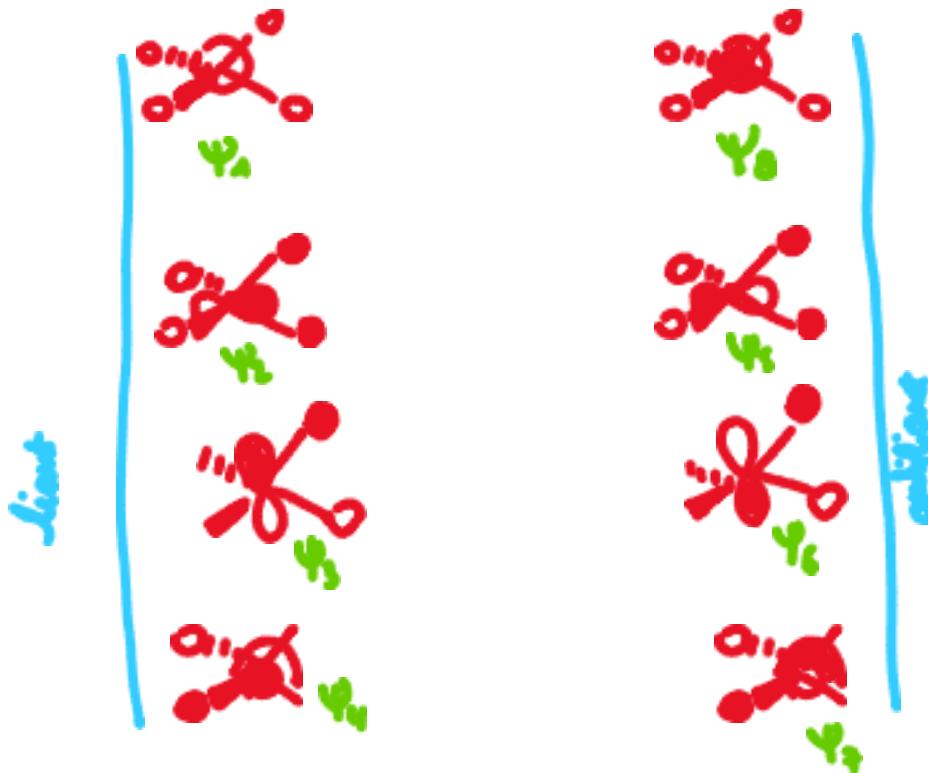
Les orbitales de fragments qui se recouvrent sont donc les suivantes :

- $2p_{z,c}$ et φ_3 (même symétrie)

- $2p_{x,c}$ et φ_4 (même symétrie)

- $2s_c$ et φ_1
- $2p_{y,c}$ et φ_2

4. Représenter les orbitales Ψ_1 à Ψ_8 . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.



5. Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales Ψ_1 à Ψ_8 . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples C–H qui apparaissent dans le schéma de Lewis du méthane.

Le carbone a 4 électrons de valence, l'hydrogène en a un seul. Ainsi, il faut placer $4 + 4 \times 1 = 8$ électrons dans le diagramme.

Configuration électronique : $(\Psi_1)^2 (\Psi_2)^2 (\Psi_3)^2 (\Psi_4)^2$

4 orbitales liantes entre C et H sont peuplées, ce qui correspond bien à la présence de 4 liaisons simples C–H dans la molécule de méthane.