

## TD : Q\_2 Orbitales moléculaires

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

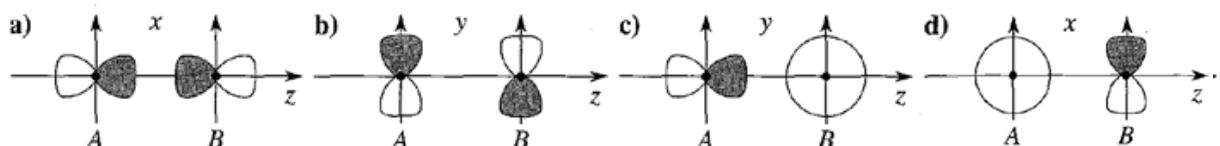
#### 1. Vrai ou faux

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

1. L'interaction de  $n$  orbitales atomiques fournit  $2n$  orbitales moléculaires.
2. La condition pour que deux orbitales interagissent est qu'elles soient proches en énergie.
3. Une molécule possède 4 électrons dans des orbitales liantes et 2 dans une antiliante. Son ordre de liaison vaut 1.
4. L'interaction de deux orbitales identiques ne conduit qu'à une orbitale moléculaire liante.
5. Pour obtenir une orbitale  $\pi$ , il faut faire interagir une orbitale  $p_x$  d'un atome et une orbitale  $p_y$  d'un autre.
6. Pour une molécule diatomique, le plus grand coefficient d'une orbitale moléculaire est sur l'atome le plus électronégatif.

#### 2. Recouvrement d'orbitales atomiques

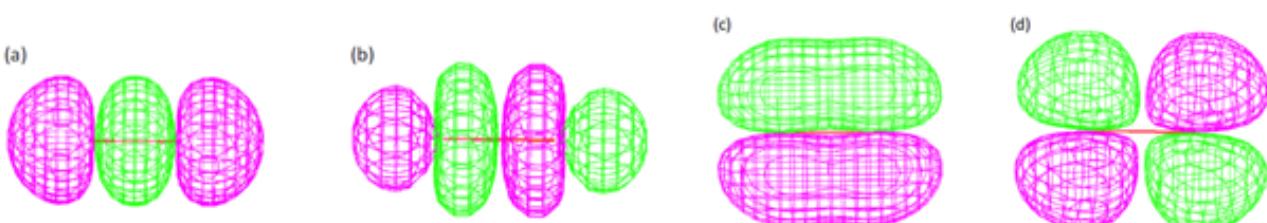
Indiquer si les orbitales atomiques ci-dessous se recouvrent. Si oui, indiquer si ce recouvrement est liant et antiliant ainsi que le caractère  $\sigma$  ou  $\pi$  de leur recouvrement.



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

On donne ci-dessous les surfaces d'isodensité de certaines OM de la molécule de dioxygène  $O_2$ .

1. Indiquer la nature liante/antiliante et la symétrie  $\sigma/\pi$  de ces OM.
2. Donner la représentation conventionnelle de ces orbitales.



### Exercice 3 : Molécule diatomique homonucléaire - Diagramme d'OM pour la molécule de dibore $B_2$ (\*\*)

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de l'atome de bore ( ${}_5B$ )

Dans ce qui suit, on se propose de tracer le diagramme d'orbitales moléculaires théorique de la molécule de dibore ( $B_2$ ). 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.
3. On fait l'hypothèse qu'il n'y a pas de corrélation  $2s-2p$ . Représenter le diagramme des OM de  $B_2$  et donner la configuration électronique du dibore dans cette hypothèse, ainsi que son indice de liaison.
4. On fait l'hypothèse qu'il y a corrélation  $2s-2p$ . Représenter le diagramme des OM de  $B_2$  et donner la configuration électronique du dibore dans cette hypothèse, ainsi que son indice de liaison.
5. Sachant que le dibore est paramagnétique, en déduire laquelle des 2 hypothèses est correcte.

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

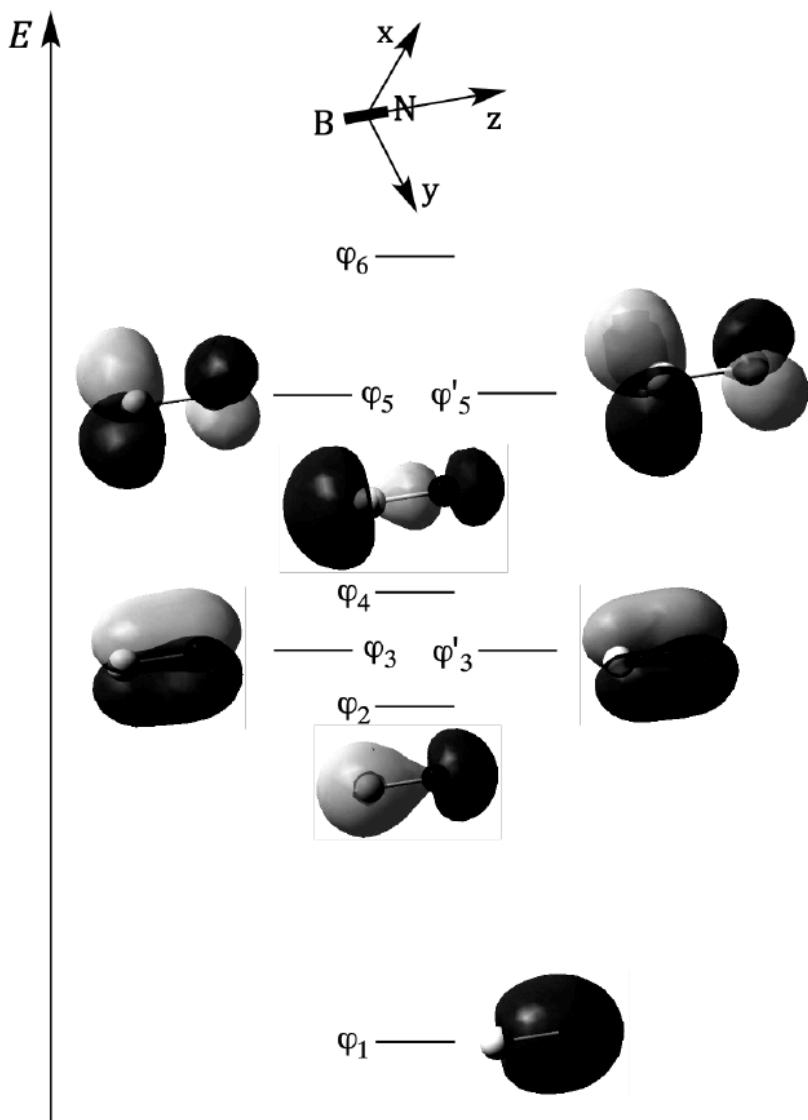
1. Le radical ClO a un diagramme simple similaire à celui de O<sub>2</sub>. En déduire si ce diagramme est corrélé ou non corrélé.
2. Représenter le diagramme des OM de ClO. Donner la représentation conventionnelle et nommer chacune des OM, en précisant le caractère liant, non liant ou antiliant.
3. 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.

#### 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 ?

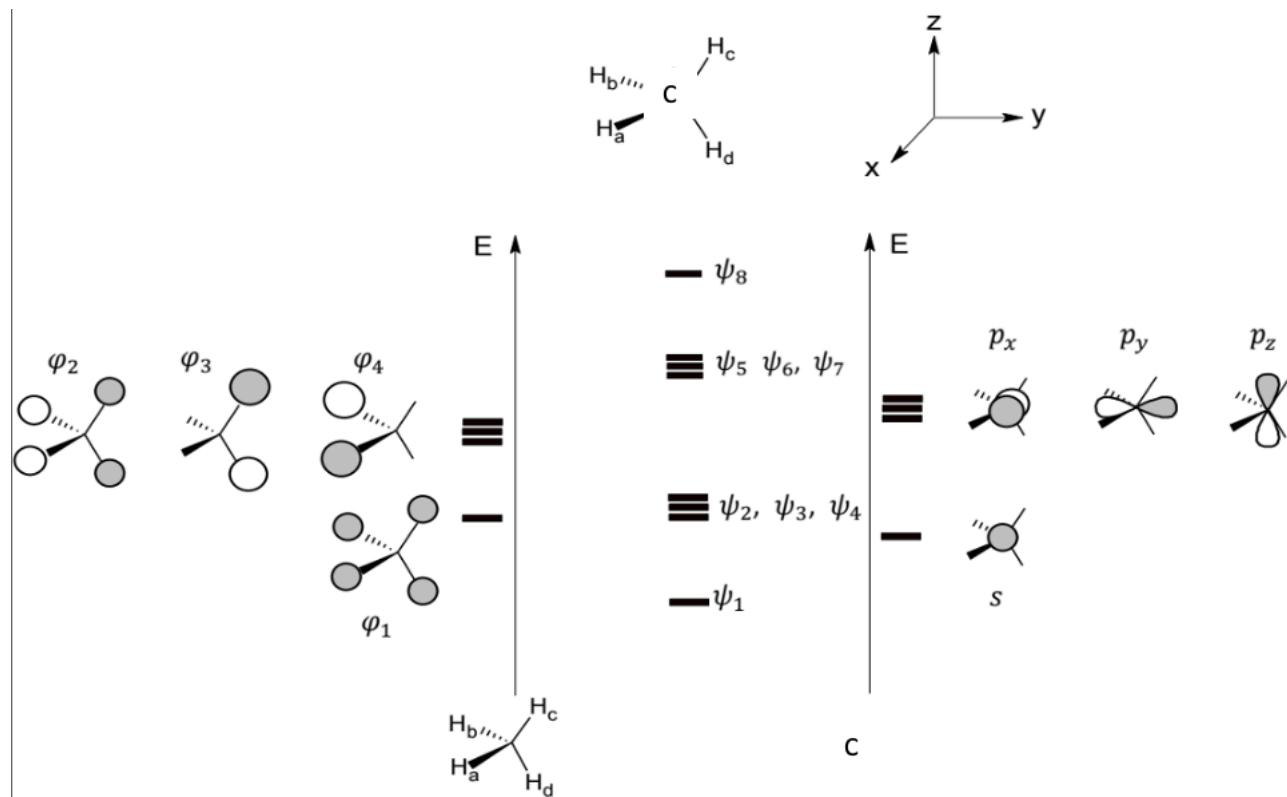
On souhaite construire le diagramme d'OM de valence de l'azoture de bore.

2. Quelles sont les orbitales de valence à considérer ?
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  $\sigma$  ou  $\pi$ .
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. 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  $\sigma$  ou  $\pi$  ?
  - 6.2. L'allure de l'orbitale  $\varphi_4$  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 ?
  - 6.3. Quelle est la configuration électronique de la molécule dans son état fondamental ? BN est-elle diamagnétique ou paramagnétique ?
  - 6.4. Comparer les informations fournies par ce diagramme d'OM et par la modélisation de Lewis.



### Exercice 6 : Méthode des fragments - Construction du diagramme d'OM du méthane $\text{CH}_4$ (\*\*\*)

On cherche à construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de méthane  $\text{CH}_4$ , 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	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$s$	$p_x$	$p_y$	$p_z$
Plan ( $xOy$ )								
Plan ( $yOz$ )								

2. Indiquer, à l'aide d'une analyse graphique, si les orbitales  $\varphi_1$  et  $p_y$  peuvent interagir. Même question pour les orbitales  $\varphi_2$  et  $s$ .

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.

4. Représenter les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_8$ . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.

5. Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_8$ . 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.

