

**TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité :
réactivité et orbitales moléculaires**
I. Applications Directes Du Cours
Ex 1.

Pour les molécules suivantes, donner la formule de Lewis puis proposer un découpage en fragments contenant 1 ou 2 atomes et permettant de construire le diagramme d'OM. Pour certaines molécules, plusieurs découpages successifs sont nécessaires.

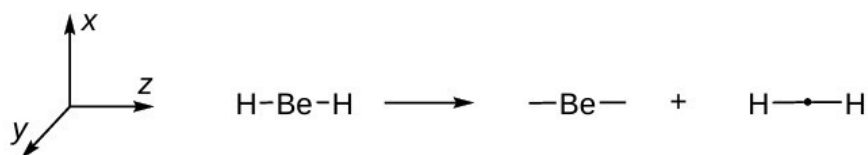
1. CO₂ 2. BH₃ 3. méthane CH₄ 4. éthane C₂H₆ 5. méthanal CH₂O

Ex 2.

On cherche à construire le diagramme d'OM de BeH₂.

- Donner la formule de Lewis de BeH₂ ($Z(\text{Be}) = 4$). D'après la théorie VSEPR, quelle est sa géométrie ?

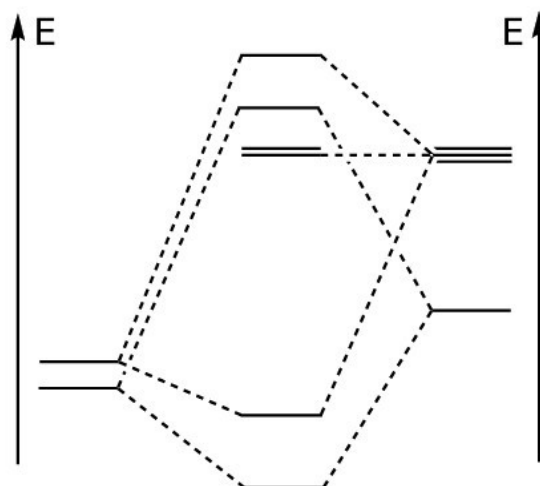
Pour la construction du diagramme, on va séparer BeH₂ en deux fragments de mêmes propriétés de symétrie : H₂ étiré et l'atome de béryllium.



- Donner le diagramme d'OM du fragment H₂, ainsi que les représentations des OM obtenues. On les nommera σ_{H_2} et $\sigma_{\text{H}_2}^*$.
- Quelles sont les OA à prendre en compte pour Be ? Les représenter.
- À l'aide d'un tableau, donner les propriétés de symétrie des orbitales des deux fragments par rapport aux plans ($x\text{O}y$), ($x\text{O}z$) et ($y\text{O}z$).
- En déduire qu'il y a deux interactions à deux orbitales de fragments à prendre en compte, ainsi que deux orbitales non liantes.

On donne ci-contre l'allure du diagramme d'OM de BeH₂.

- Compléter ce diagramme avec le nom des orbitales de fragments et l'allure des OM obtenues. Effectuer le remplissage du diagramme.
- Commenter l'adéquation entre le diagramme obtenu et la formule de Lewis de BeH₂.



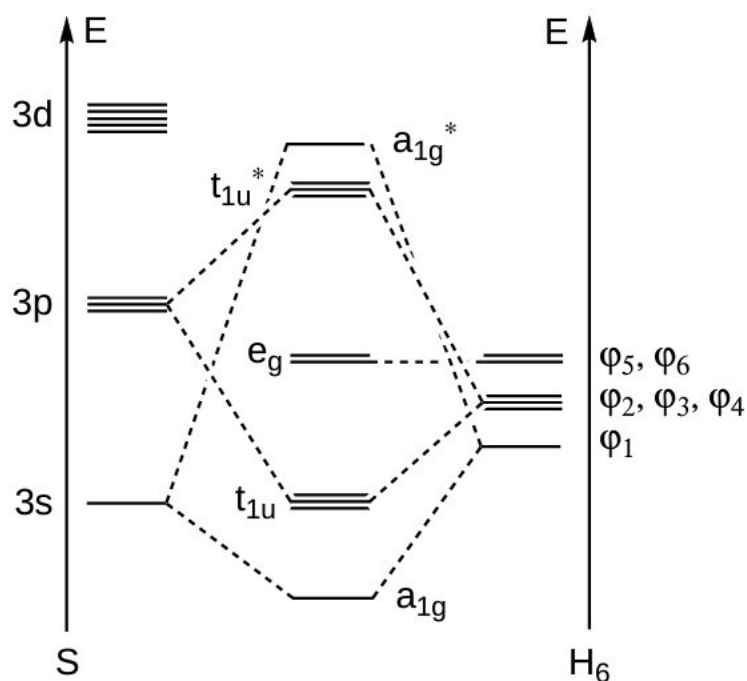
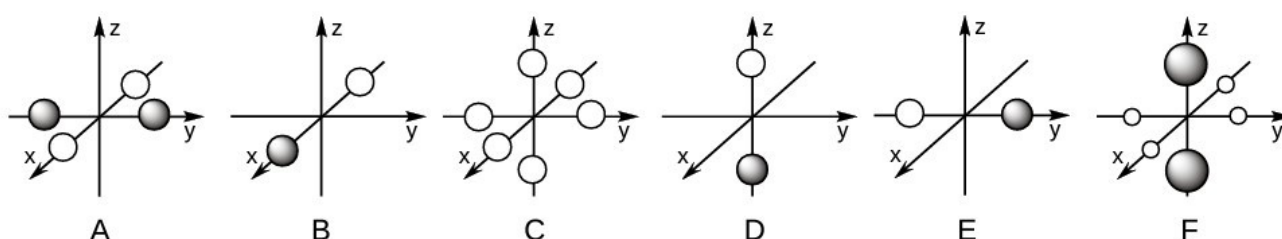
S'entraîner

Ex 1. (d'après écrit e3a PC 2019)

SF_6 est un gaz inerte, et un des composés hypervalents du soufre le plus simple. Pour étudier ses propriétés, on s'intéresse à un analogue simplifié, la molécule SH_6 , dont on cherche à établir le diagramme d'OM.

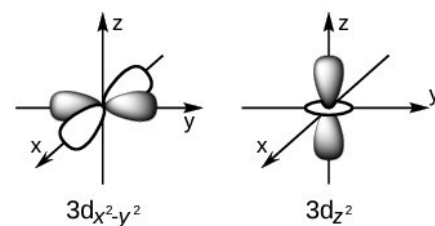
- Donner la formule de Lewis de SH_6 ($Z(\text{S}) = 16$). Le soufre respecte-t-il la règle de l'octet ? Quelle est la géométrie autour de l'atome de soufre prévue par la géométrie VSEPR ? Représenter la molécule dans l'espace.

Les OM du fragment H_6 sont représentées ci-dessous, ainsi que le diagramme d'OM de SH_6 .



Les notations utilisées pour nommer les OM proviennent de la théorie des groupes, mais aucune connaissance sur le sujet n'est nécessaire pour traiter l'exercice.

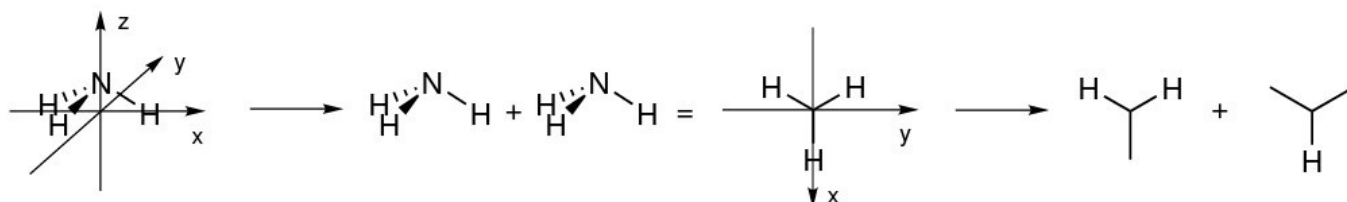
- Attribuer les représentations des OM de H_6 aux niveaux d'énergie des OM φ_1 à φ_6 .
- Quelles sont les OA du soufre à prendre en compte pour la construction du diagramme ?
- En analysant les propriétés de symétrie des OM par rapport aux plans (xOy) , (xOz) et (yOz) , identifier les interactions à prendre en compte entre les OA du soufre et les OM du fragment H_6 . Pour le soufre, on se limitera aux OA de type s et p.
- En réalité, d'après le diagramme d'OM, les orbitales de fragment φ_5 et φ_6 sont non liantes. Justifier ceci qualitativement.
- Quelle est la configuration électronique de SH_6 ?
- Déterminer l'indice de liaison de la molécule SH_6 . Comparer l'indice de liaison au nombre de liaisons covalentes dans la molécule SH_6 .
- En étudiant les interactions possibles des OA $3d_{z^2}$ et $3d_{x^2-y^2}$, représentées ci-dessous, avec les orbitales de fragment φ_5 et φ_6 , comment peut évoluer l'indice de liaison ?



Ex 2.

L'ammoniac NH_3 est très utilisé en agriculture comme engrais. Il est produit à l'échelle de la centaine de millions de tonnes chaque année, *via* le procédé Haber-Bosch.

Pour construire le diagramme d'OM de l'ammoniac, on commence par établir celui du fragment H_3 triangulaire. Pour H_3 triangulaire, on étudie l'interaction entre le fragment H_2 et un atome d'hydrogène.



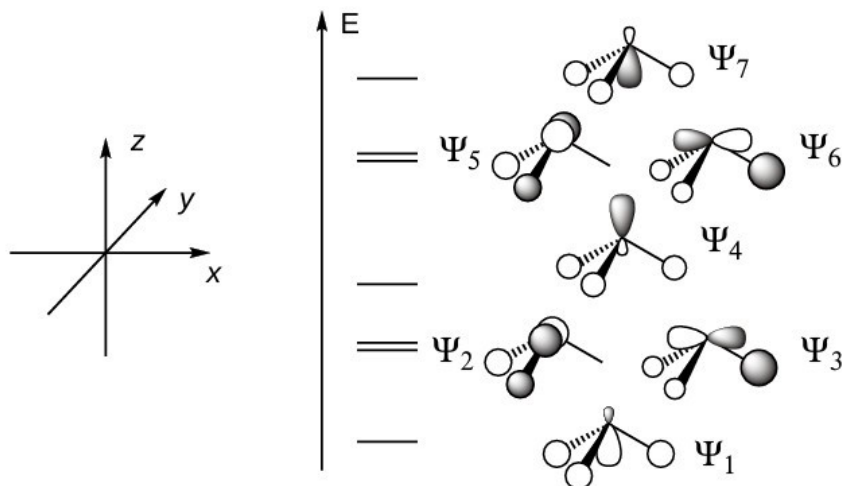
- Établir le diagramme du fragment H_3 triangulaire sachant que les deux OM les plus hautes en énergie sont dégénérées. Attribuer des noms aux OM obtenues, qui seront réutilisés dans la suite de l'exercice.

Pour étudier les interactions entre les fragments H_3 et N , on utilise deux éléments de symétrie : le plan (xOz) et l'axe de rotation aligné avec z et d'angle de rotation $2\pi/3$.

- Dans un tableau, donner les propriétés de symétrie des différentes orbitales de fragment par rapport aux deux éléments de symétrie cités ci-dessus. On notera S une orbitale symétrique, A une orbitale antisymétrique et $\emptyset$ une orbitale ni symétrique ni antisymétrique par rapport à l'élément de symétrie considéré.

3. En déduire qu'il y a une interaction à trois orbitales à prendre en compte ainsi que deux interactions à deux orbitales.

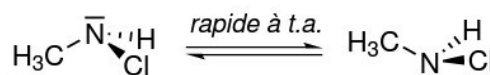
On donne ci-contre le diagramme d'OM de l'ammoniac, ainsi que les représentations des OM.



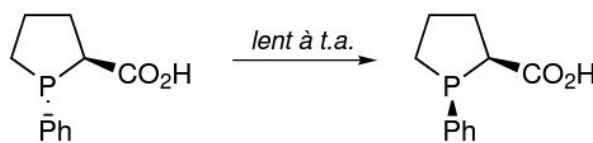
4. Préciser, pour chaque OM, de quelles interactions elles sont issues, ainsi que leur caractère liant, antiliant ou quasi non liant.
5. Quel est le site nucléophile de l'ammoniac? Justifier la réponse à l'aide du diagramme d'OM.

Les amines, dont la molécule d'ammoniac, ne sont pas géométriquement stables : il y a une inversion au niveau de l'atome d'azote (10^{10} fois par seconde à 298 K). Ce phénomène est connu sous le nom de *flip-flap* de l'azote, ou effet parapluie.

Ainsi, les molécules possédant des atomes d'azote avec trois substituants différents sont chirales, mais le milieu est optiquement inactif en moyenne.



Pour les phosphines PR_3 , ce phénomène est aussi présent mais est beaucoup plus lent, si bien que le milieu peut être optiquement actif du fait de la stéréochimie autour de l'atome de phosphore.

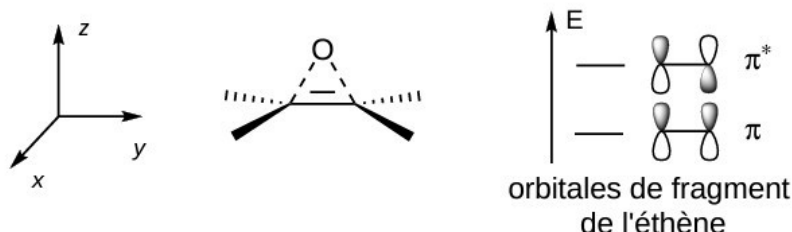


6. On donne ci-dessous les énergies des HO de NH_3 et PH_3 dans les géométries planes et pyramidales. On admet qu'un raisonnement sur la HO est correct. Justifier la différence de vitesse entre l'inversion pour NH_3 et PH_3 à l'aide de ces énergies.

Données : $E_{\text{HO}}(\text{NH}_3 \text{ plan}) = -9,5 \text{ eV}$; $E_{\text{HO}}(\text{PH}_3 \text{ plan}) = -8,8 \text{ eV}$; $E_{\text{HO}}(\text{NH}_3 \text{ pyramidal}) = -10,6 \text{ eV}$; $E_{\text{HO}}(\text{PH}_3 \text{ pyramidal}) = -10,5 \text{ eV}$.

Ex 4.(d'après écrit ENS Ulm PC 2020)

Pour étudier la réactivité des époxydes, on construit le diagramme d'OM de l'oxirane par interaction de deux fragments : l'éthène (fragment fournissant deux électrons) et O, représentés ci-dessous :



On donne les niveaux d'énergie des orbitales considérées ci-dessous :

Fragment	Éthène		Oxygène	
Orbitale de fragment	π	π^*	$2s_O$	$2p_O$
Énergie /eV	-10,55	1,45	-28,72	-13,62

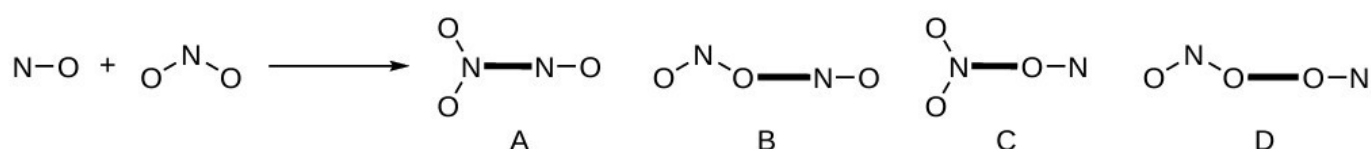
1. Montrer qu'il y a deux interactions à deux orbitales à prendre en compte. Préciser le type de recouvrement pour chaque interaction (axial lorsque le recouvrement a plutôt lieu le long de l'axe internucléaire et latéral lorsque le recouvrement a plutôt lieu hors de l'axe internucléaire).
2. En considérant qu'une stabilisation axiale est plus intense qu'une stabilisation latérale, positionner qualitativement les niveaux résultants sur un diagramme énergétique.
3. Dessiner les représentations conventionnelles des six OM obtenues en combinant les fragments de départ.
4. Effectuer le remplissage électronique du diagramme d'OM et identifier les orbitales frontalières. Préciser pour les orbitales HO et BV sur quel fragment l'OM est la plus développée.
5. À partir de l'analyse des orbitales, expliquer quel site du cycle présentera une réactivité nucléophile, et lequel présentera une réactivité électrophile. Estimer l'angle d'approche optimal d'un nucléophile s'additionnant sur le cycle.

Approfondir

Ex 1.(d'après écrit X-ENS PC 2018)

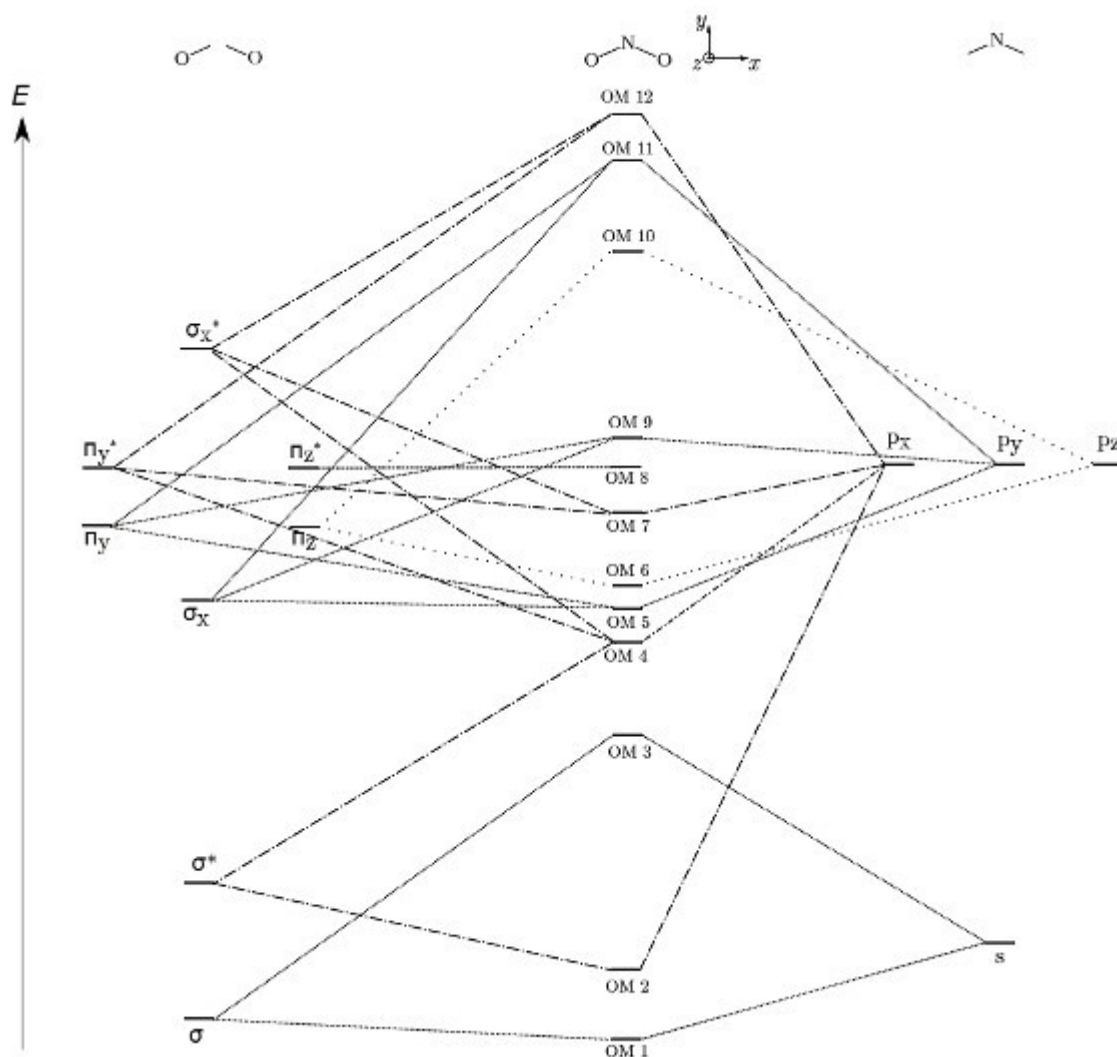
Les oxydes d'azote NO et NO₂ sont généralement regroupés sous le terme de NO_x. Ces gaz sont notamment à l'origine de la formation de l'ozone troposphérique sous l'action des rayonnements UV (ultraviolet).

Lors de la combinaison d'une molécule de NO avec une molécule de NO₂, il existe quatre possibilités. Ces quatre assemblages possibles sont indiqués sur la figure ci-dessous. La liaison formée est représentée en gras.



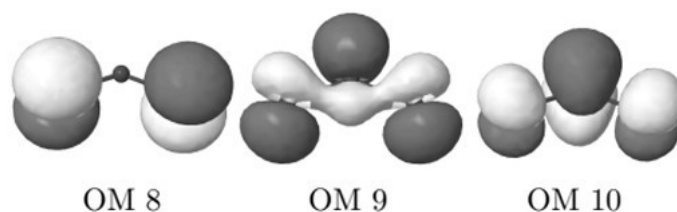
1. Proposer un schéma de Lewis pour chacun des quatre isomères issus des assemblages présentés ci-dessus.

Pour connaître l'isomère qui est formé préférentiellement, nous allons utiliser la théorie des OM. Le diagramme d'orbitales moléculaires du dioxyde d'azote NO₂ est obtenu par la méthode des fragments en considérant l'interaction entre le fragment O₂ et le fragment N. Le diagramme résultant est donné ci-dessous :



2. Préciser l'allure des orbitales du fragment O_2 et des orbitales du fragment N.
3. Indiquer la symétrie de ces orbitales de fragment par rapport aux plans (xOy) et (yOz). On présentera la réponse sous forme de tableau, en portant S pour symétrique et A pour anti-symétrique.
4. En déduire que l'on doit formellement considérer une interaction à cinq orbitales, une interaction à quatre orbitales, une interaction à deux orbitales et une orbitale non liante.

Pour des raisons énergétiques, l'interaction à cinq orbitales a été séparée en deux sur le diagramme ci-dessus. Cette molécule présente un nombre impair d'électrons. On a donc une orbitale occupée par un seul électron, appelée orbitale simplement occupée (notée SO). Les allures des orbitales moléculaires 8 à 10 sont données ci-dessous.



5. En utilisant le diagramme d'OM, identifier l'OM simplement occupée SO dans le cas du dioxyde d'azote NO_2 et indiquer les orbitales de fragment dont elle est majoritairement issue. Commenter alors la forme de cette orbitale présentée ci-dessus.

La probabilité de présence de l'électron non apparié du dioxyde d'azote pour l'orbitale simplement occupée SO est de 0,27 sur chacun des atomes d'oxygène et de 0,45 sur l'atome d'azote.

Nous allons maintenant nous intéresser au diagramme d'OM du monoxyde d'azote NO.

6. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule diatomique NO. On précisera l'allure des orbitales en tenant compte de la dissymétrie de la molécule et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On tiendra compte de la différence d'électronégativité entre les deux éléments pour placer de manière qualitative, en justifiant, les niveaux énergétiques des orbitales atomiques de chacun des atomes.

L'allure de l'orbitale simplement occupée nous permet de déterminer l'atome où la probabilité de présence de l'électron non apparié est la plus élevée.

7. Parmi les isomères du trioxyde de diazote N_2O_3 présentés en début d'exercice, déduire lequel est formé lors de la réaction entre les oxydes NO et NO_2 .

Pour vérifier si cet isomère prédit par la théorie des orbitales moléculaires correspond à l'isomère obtenu expérimentalement, des études spectroscopiques sur le composé pur ont été menées.

8. Une étude en spectroscopie IR montre l'existence d'une vibration d'élongation N–N à 253 cm^{-1} pour la molécule de N_2O_3 . En déduire l'isomère majoritaire parmi ceux présentés en début d'exercice et le comparer à celui prédit par la théorie des OM.

9. Une étude en spectroscopie micro-ondes permet d'avoir une information plus précise sur les longueurs de liaison dans la molécule à l'état gazeux. Il a été observé trois longueurs de liaisons N–O différentes : 114 pm, 120 pm et 122 pm et une longueur de liaison N–N de 186 pm. Attribuer, en justifiant, la longueur de liaison N–O la plus faible et justifier que les deux autres longueurs de liaison N–O soient légèrement différentes.

Ex 2.

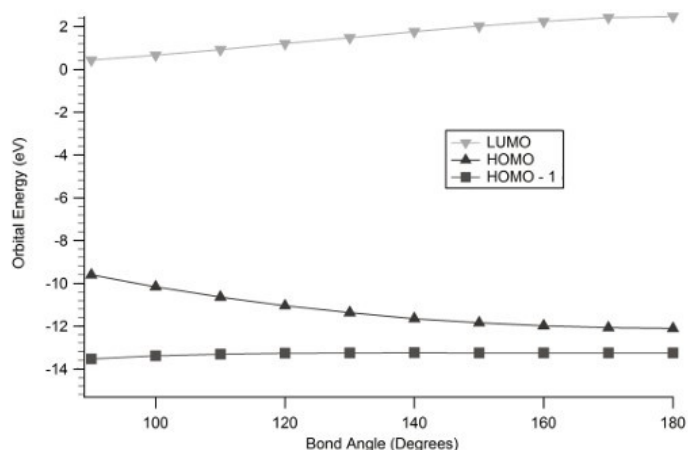
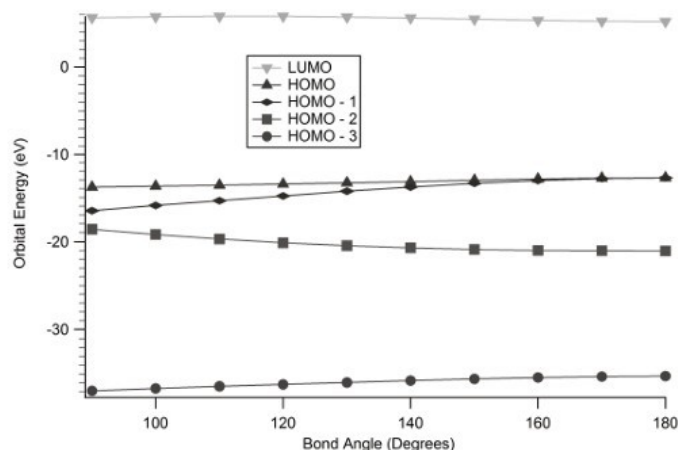
On cherche à prévoir, grâce aux diagrammes d'orbitales moléculaires, la géométrie de molécules de type AH_2 .

Document 1 : Diagrammes de Walsh

Un diagramme de Walsh, aussi appelé diagramme de corrélation, est un diagramme donnant l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires en fonction d'un paramètre géométrique. Ce paramètre caractérise la déformation de la molécule étudiée, d'une géométrie à une autre (par exemple trigonal plan à pyramidal). Il s'agit en général d'un angle entre deux liaisons. La géométrie la plus stable correspond à l'angle pour lequel l'énergie totale (somme des énergies des électrons de valence) est minimale.

Document 2 : Diagrammes de Walsh calculés de H_2O et de BeH_2

À gauche, le diagramme de Walsh de H_2O calculé à partir d'une méthode de chimie computationnelle. À droite, celui de BeH_2 .



LUMO : *lowest unoccupied molecular orbital* (BV)

HOMO : *highest occupied molecular orbital* (HO)

Source : C. S. Miller and M. Ellison, *J. Chem. Educ.*, **2015**, 92, 6, 1040-1043

1. À quoi correspond le *bond angle* représenté sur la figure du document 2 ? Le représenter à l'aide d'un schéma.
2. Quelles sont les deux géométries possibles de H_2O à considérer ?
3. À l'aide des documents, prévoir la géométrie de la molécule d'eau à partir de son diagramme de Walsh.
4. Faire de même pour BeH_2 .
5. Les prévisions pour H_2O et BeH_2 sont-elles en accord avec la théorie VSEPR ?
6. On considère souvent que l'étude de l'énergie de la HO suffit à déterminer la géométrie d'une molécule à partir de son diagramme de Walsh. Est-ce une approximation raisonnable ?

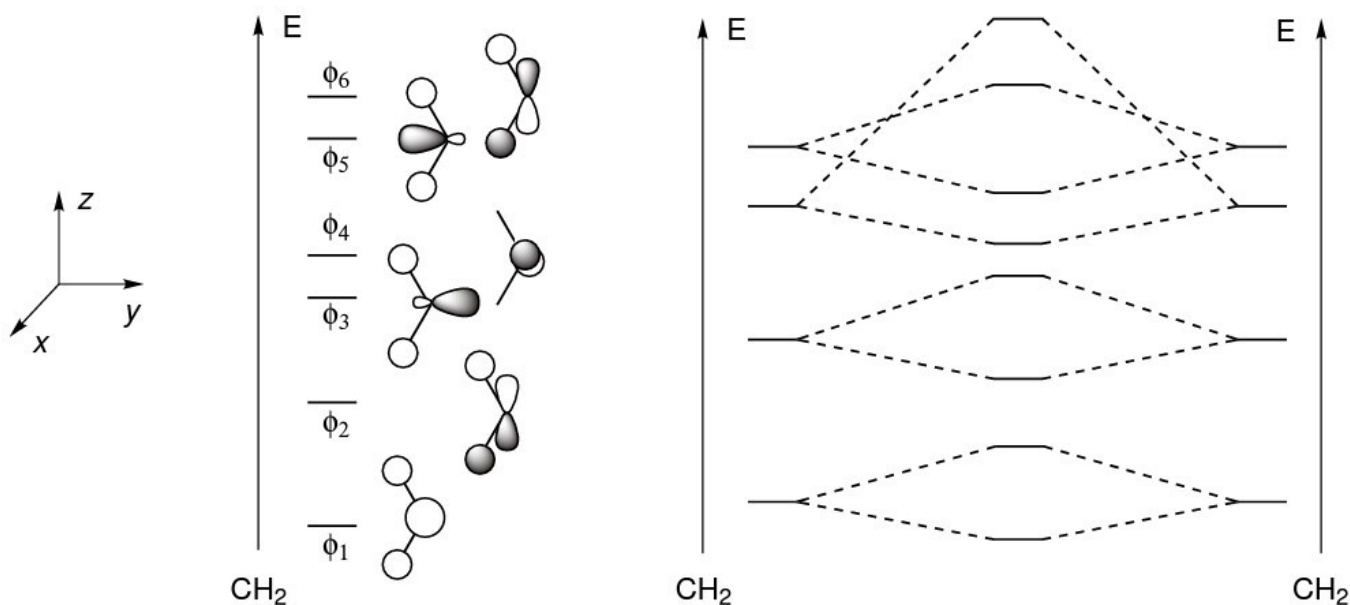
Ex 3.

On cherche à comprendre pourquoi la réaction ci-contre, appelée cycloaddition [2+2], est impossible par voie thermique.



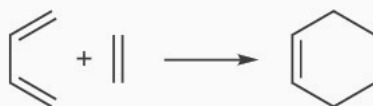
Pour ce faire, on commence par construire le diagramme d'OM de la molécule d'éthène, grâce à la méthode des fragments.

On donne ci-dessous les OM du fragment CH_2 , ainsi que l'allure du diagramme d'OM de l'éthène, pour lequel on s'est limité aux OM les plus basses en énergie et aux interactions entre OM de même énergie.

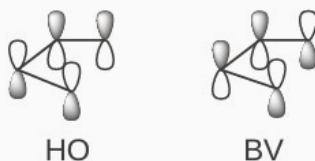


1. Les OM de CH_2 sont elles-même obtenues par interaction entre les OM du fragment H_2 étiré et de l'atome de carbone. Sachant qu'il y a une interaction à deux OM, une interaction à trois OM et une OA qui reste non liante, préciser quelles OM de fragment interagissent, et à quelles OM de CH_2 ces interactions conduisent.
2. Sur le diagramme de l'éthène, justifier les positions relatives des quatre OM les plus élevées en énergie.
3. Reproduire le diagramme de l'éthène et réaliser le remplissage électronique à l'état fondamental. Identifier la HO et la BV et les représenter.
4. Justifier le fait que la cycloaddition $[2+2]$ est impossible dans des conditions habituelles de réaction.

Au contraire, la cycloaddition $[2+4]$ entre l'éthène et le butadiène est possible par voie thermique :



On donne ci-dessous la HO et la BV du butadiène.



5. Justifier que la cycloaddition $[2+4]$ est possible par voie thermique.