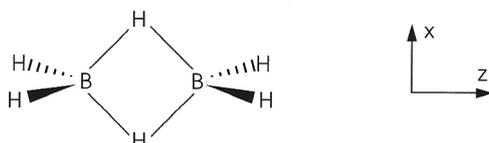


Correction de problèmes - chapitre 2 :

Méthode des fragments

Exercices 14 : Autour du diborane B_2H_6

La structure du diborane B_2H_6 est totalement différente de celle de l'éthane (C_2H_6) puisqu'il y a deux atomes d'hydrogène pontants entre les atomes de bore. Cependant, les douze électrons de valence sont insuffisants pour décrire les huit liaisons qui apparaissent dans la structure de Lewis donnée ci-dessous.



Partie 1 : Pouvez-vous expliciter néanmoins ce choix de représentation moléculaire, en vous appuyant notamment sur la structure électronique de cette molécule d'après la théorie des orbitales moléculaires ?

Indication : Pour simplifier le problème, il vous est possible si vous le souhaitez de n'utiliser que les orbitales moléculaires n_σ et n_π du système BH_2 .

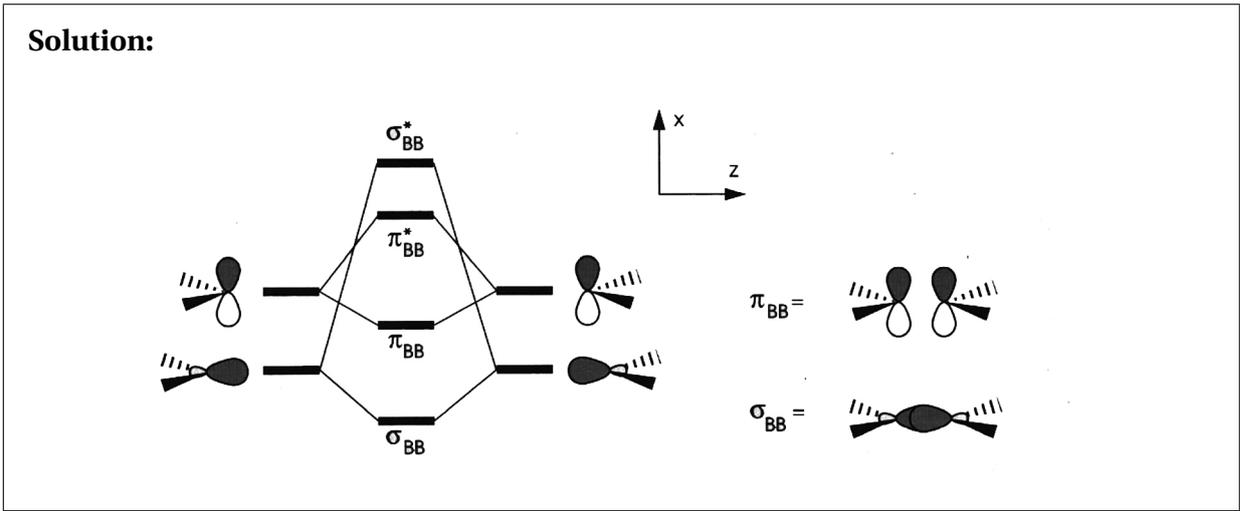
Correction guidée et détaillée au problème

Les orbitales moléculaires seront construites à partir de l'interaction des fragments $(BH_2)_2$ et H_2 .

Orbitales moléculaires de $(BH_2)_2$

Dans ce qui suit, on utilisera que les orbitales moléculaires n_σ et n_π du système BH_2 .

1. Donner les quatre orbitales moléculaires résultant de l'interaction des deux fragments BH_2 que l'on aura préalablement construit.



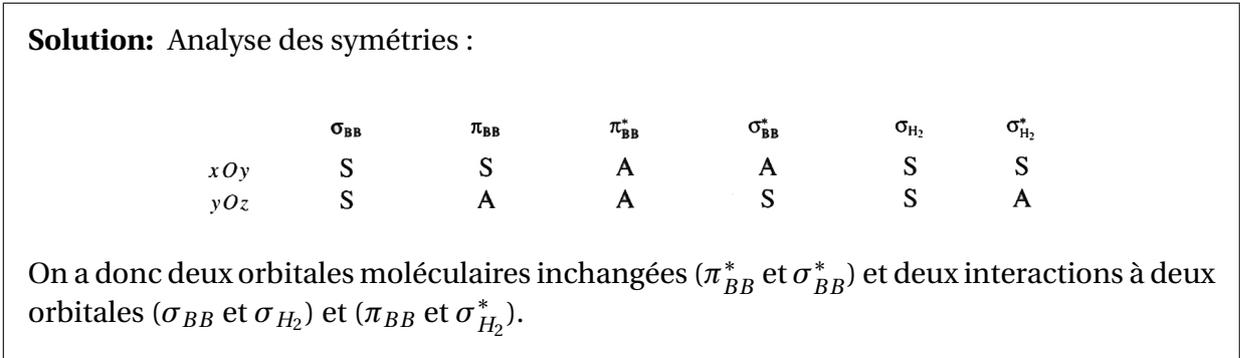
2. Donner la configuration électronique fondamentale.



3. Donner les orbitales moléculaires de H₂.

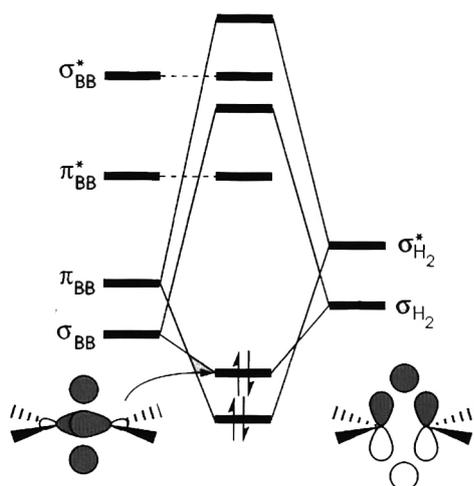


4. Analyser la symétrie des 6 orbitales moléculaires de fragments par rapport aux plans (xOz) et (yOz).



5. En déduire le diagramme d'orbitales moléculaires et la configuration électronique fondamentale de B₂H₆.

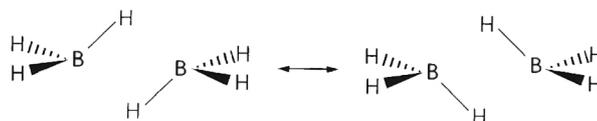




Partant des deux orbitales de fragment les plus basses (σ_{BB} et σ_{H_2}), on n'obtient pas l'OM la plus basse. Ceci provient du recouvrement ($\sigma_{BB}|\sigma_{H_2}$) qui est nettement plus faible que le recouvrement ($\pi_{BB}|\sigma_{H_2}^*$) ; l'ordre énergétique des deux OM liantes ne peut donc être prédit à partir d'une simple analyse qualitative.

6. Combien y-a-t-il d'électrons liants pour décrire la partie cyclique (B_2H_2) de la molécule ? Quelles structures de Lewis permettent de traduire ce résultat ?

Solution: Il y a quatre électrons liants pour décrire le cycle B_2H_2 , (les huit autres électrons de valence du système sont utilisés pour décrire les quatre liaisons B-H exocycliques qui n'ont pas été prises en compte dans cette analyse). On peut donc représenter cette molécule par la résonance de deux structures de Lewis où chaque liaison représentée correspond réellement à deux électrons :



7. Cette géométrie est-elle envisageable pour l'éthane ? Pourquoi ?

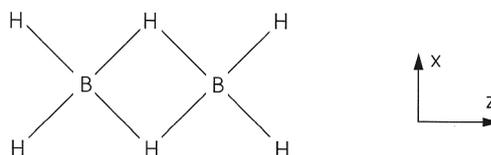
Solution: Lorsque l'on passe de B_2H_6 à C_2H_6 , on ajoute deux électrons de valence qui viennent occuper l'orbitale π^* antiliante. Cette géométrie n'est donc pas favorable pour l'éthane car une OM antiliante serait occupée.

Partie 2 : En réalité, on pourrait très bien envisager une géométrie plane pour B_2H_6 : Que dire de celle-ci par rapport à la conformation précédemment étudiée ?

Correction guidée et détaillée au problème

Isomère de B_2H_6

On considère à présent une géométrie plane pour B_2H_6 :

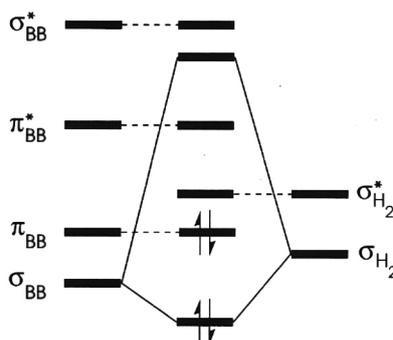


8. Trouver les orbitales moléculaires de cette structure à partir d'une fragmentation analogue à celle décrite précédemment. On utilisera les trois plans (xOy), (xOz) et (yOz) pour établir la symétrie des orbitales de fragment.

Solution: Les OM de $(BH_2)_2$ sont identiques à celles déterminées précédemment. L'analyse des symétries pour ce nouveau système est :

	σ_{BB}	π_{BB}	π_{BB}^*	σ_{BB}^*	σ_{H_2}	$\sigma_{H_2}^*$
xOy	S	S	A	A	S	S
xOz	S	A	A	S	S	S
yOz	S	S	S	S	S	A

Une seule interaction peut se développer, entre σ_{BB} et σ_{H_2} .



9. Donner la configuration électronique fondamentale de la molécule B_2H_6 plane.

Solution: cf diagramme question précédente.

10. Pour quelles raisons cette géométrie est-elle moins stable que celle envisagée précédemment ?

Solution: L'interaction ($\sigma_{BB}|\sigma_{H_2}$) est pratiquement la même dans les deux géométries. Dans la structure plane, les deux électrons occupant l'orbitale π_{BB} ne peuvent être stabilisés par le fragment H_2 . Cette géométrie est donc moins stable que la précédente.

Partie 3 :

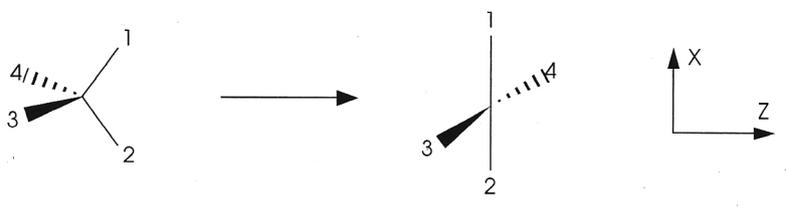
Les orbitales du diborane ont été calculées et modélisée par une approche Hartree-Fock dont voici les résultats, en terme de formes et d'énergies des orbitales (cf p55 du cours).

11. Comparer la forme des orbitales avec celles que vous avez dessinées en parties 1 et 2. Analysez et commentez.

Solution: cf slides de cours

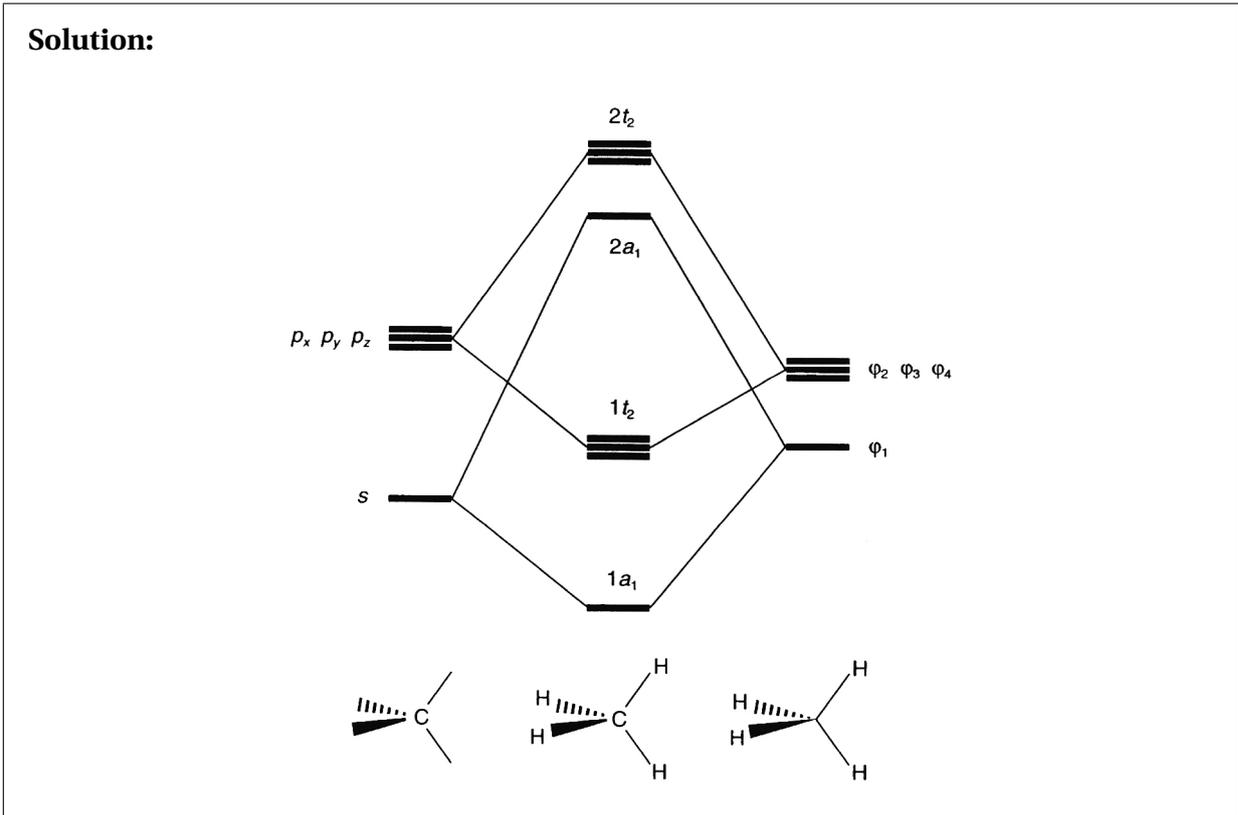
Exercice 15 : Diagramme de corrélation entre CH₄ tétraédrique et CH₄ plan

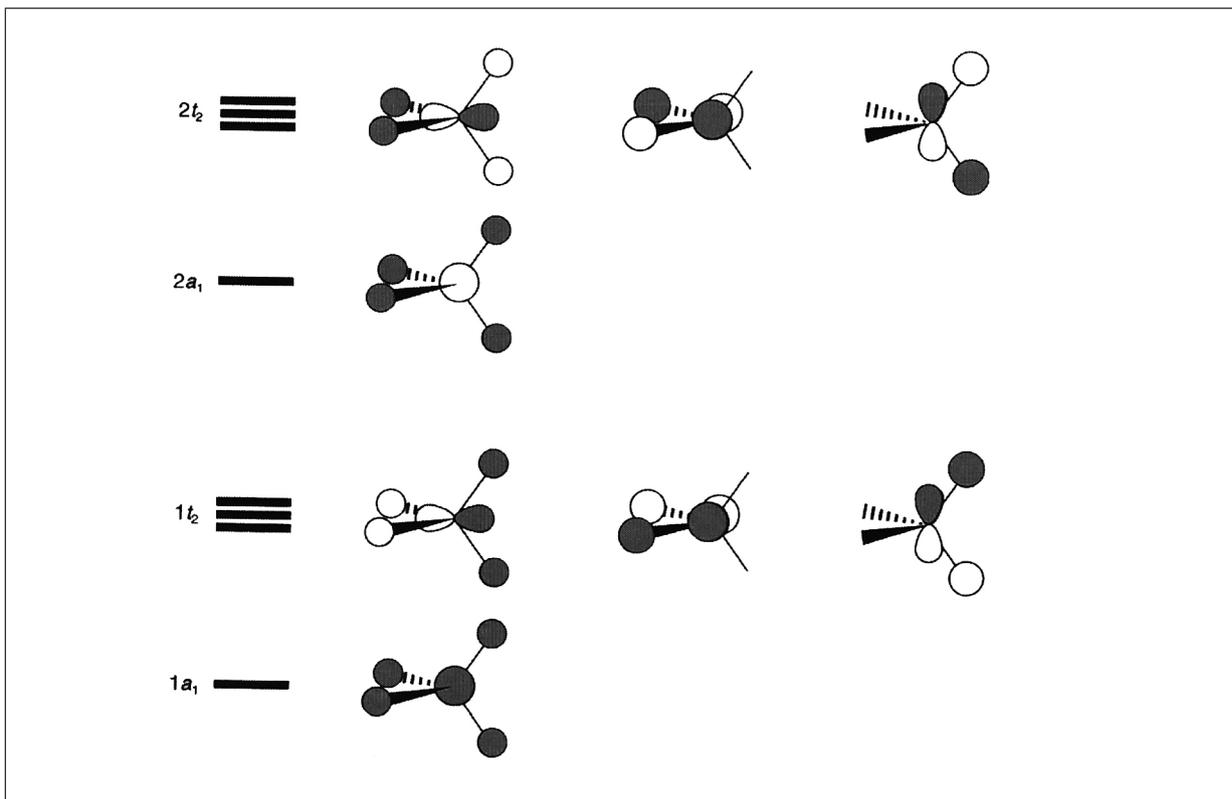
Pourquoi la structure tétraédrique du méthane est-elle la plus stable ? Qu'en est-il pour BH₄⁻ et CH₄²⁺ ?



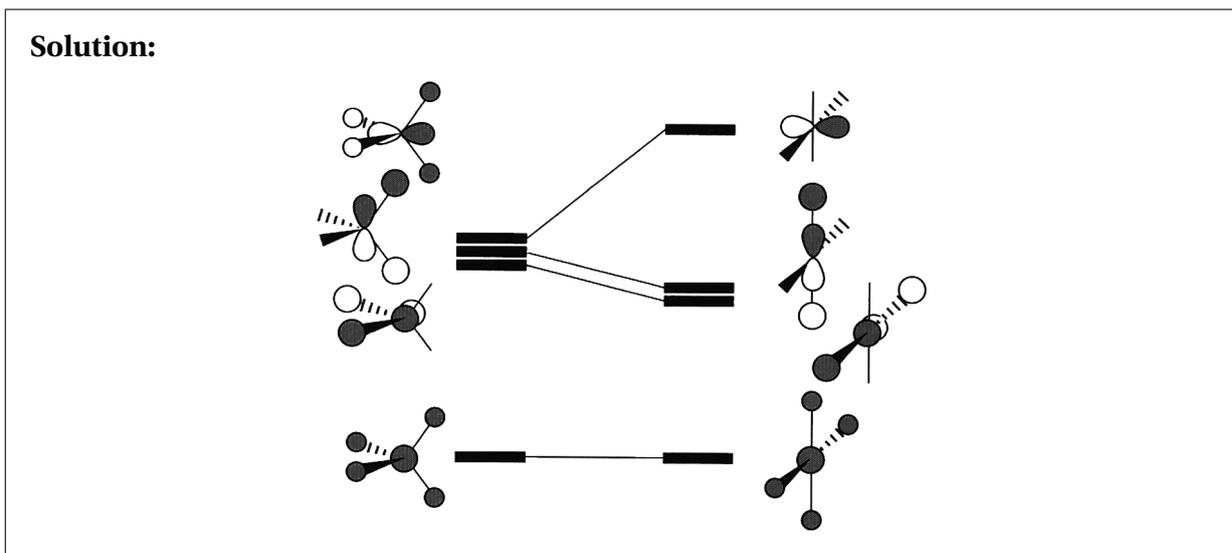
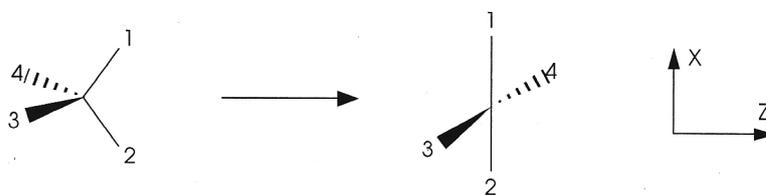
Correction guidée et détaillée au problème

1. Donner la forme et l'énergie relative des orbitales moléculaires occupées de la molécules de CH₄ tétraédrique.





2. Tracer l'évolution énergétique de ces orbitales moléculaires pour le passage de la géométrie tétraédrique à la géométrie plane selon le mécanisme suivant :



3. Donner la forme des orbitales moléculaires dans la géométrie plane.

Solution: cf ci-dessus.

4. Pourquoi la structure tétraédrique est-elle la plus stable ?

Solution: D'après la règle de la HO, la géométrie tétraédrique est plus stable pour un système à huit électrons. On peut également remarquer que, pour ce système, 4 OM liantes entre les atomes de carbone et d'hydrogène sont occupées dans la géométrie tétraédrique et seulement 3 dans la géométrie plane.

5. Quelle est, parmi les structures plane et tétraédrique, la plus stable pour BH_4^- et CH_4^{2+} ?

Solution: BH_4^- (8 électrons) : géométrie tétraédrique. CH_4^{2+} (6 électrons) : géométrie plane.

6. Les orbitales du méthane en géométrie tétraédrique et plane ont été calculées et modélisée par une approche Hartree-Fock dont voici les résultats, en terme de formes et d'énergies des orbitales (cf p58 du cours).

Comparer la forme des orbitales des deux géométries avec celles que vous avez dessinées précédemment pour résoudre le problème. Analysez et commentez. Justifiez à la vue des énergies des orbitales que la forme tétraédrique est bien la plus stable.

Solution: cf slides de cours.