

LC4 - Diagrammes d'ON de molécules diatomiques

Niveau : L2

Prerequis

- * Orbitales atomiques
- * Orbitales moléculaires
- * Diagramme ON H_2 et He_2
- * Recouvrement
- * Formes des OA s et p
- * Réactivité de HF et LF (A/B)
- * Règles de remplissage

Bibliographie

- * Cours M. Verdet.

Introduction

* Depuis qu'on fait de la chimie on utilise le modèle de Lewis pour écrire les molécules

* Mais au dernier cours on a vu qu'on pouvait utiliser les orbitales pour construire des molécules

* Aujourd'hui on va aller plus loin et le faire avec des atomes du bloc p, et on va essayer de comprendre certaines propriétés qu'on ne peut pas interpréter avec Lewis

* Vidéo

La Parquet Oz interagit avec cumol et pas N_2

⇒ il faut regarder diagramme d'orb

Objectif : Savoir construire un diagramme orbitalaire et savoir faire le lien avec certaines propriétés

Transition : Par commencer par le plus simple on va regarder des molécules homonucléaire comme O_2 et N_2 et voir si on peut expliquer ce qu'on a vu sur la vidéo.

Introduction pédagogique

- * Ce cours se place au niveau L2, après un cours sur les orbitales atomiques et sur la construction de diagramme de H_2 et HHe .
- * Les élèves sont donc familiers avec les notions d'orbitales atomiques et moléculaires ainsi qu'avec le recouvrement.
- * On aura aussi besoin que les élèves maîtrisent les règles de remplissage électronique.
- * Le choix dans ce cours est de donner les règles ainsi qu'une méthode systématique pour construire les diagrammes orbitaux.
- * On détaillera la méthode sur l'exemple du dioxygène, on abordera celui de N_2 pour comparer les propriétés des deux molécules, mais sans le construire. Sa construction sera abordée plus en détail en TD.
- * Le but est donc pour l'élève de savoir construire le diagramme, mais aussi de savoir en tirer des informations comme le magnétisme, l'indice de liaison, et de rationaliser une réactivité.
- * On mettra ainsi en avant les limites du modèle de Lewis.
- * Comme les diagrammes orbitaux sont un outil nouveau qui peut être très difficile à appréhender par l'élève, on fait le choix de faire une approche qualitative en L2.
- * En L3 on pourra aller plus loin en regardant la théorie des perturbations et l'obtention des énergies.
- * Par palier à la difficulté de l'élève à construire un diagramme, on s'appliquera à faire la construction d'un diagramme en direct, étape par étape.
- * La seconde difficulté peut être de comprendre les informations qu'on peut en tirer.
- * On s'appliquera à utiliser au maximum des logiciels pour visualiser les OMO, et remonter à des propriétés connues par l'élève.

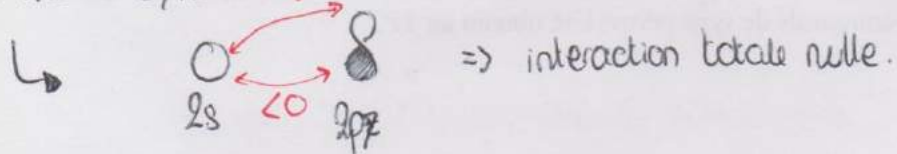
- * En TD on construira d'autres diagrammes: N_2 , CO et avec des interactions à 3 OA
- * On pourra faire TP d'introduction à la chimie théorique ou on utilisera Orbital par prévoir certaines propriétés
- * Utilisation Hulis par ouvrir ser un cours sur la reactivité des Systema II

I - Molecule homonucleaire

A - Méthode de construction

Regles

- * Comme pour la molécule de H_2 on va faire interagir les orbitales atomiques des deux atomes pour construire les OA.
- * On va ici construire le diagramme pour la molécule de dioxygène.
- * Avec l'hydrogène on avait qu'une orbitale donc pas très compliqué.
- * Avec l'oxygène on a les orbitales $1s$, $2s$ et $2p$ qui sont peuplées.
- * Pour construire le diagramme il faut respecter certaines règles.
- * La règle fondamentale est que n OA donne n OA.
- ↳ à la fin de la construction il faut toujours compter qu'on a le bon nombre.
- * Pour que deux orbitales atomiques interagissent, il faut qu'elles aient la même symétrie > 0 .



- * Un recouvrement axial est plus important qu'un recouvrement équatorial.



- * On considère que si deux OA ont une différence d'énergie supérieure à 16 eV, elles n'interagissent pas.
- * On ne fait interagir que les OA de valence, celles du cœur sont trop contractées.

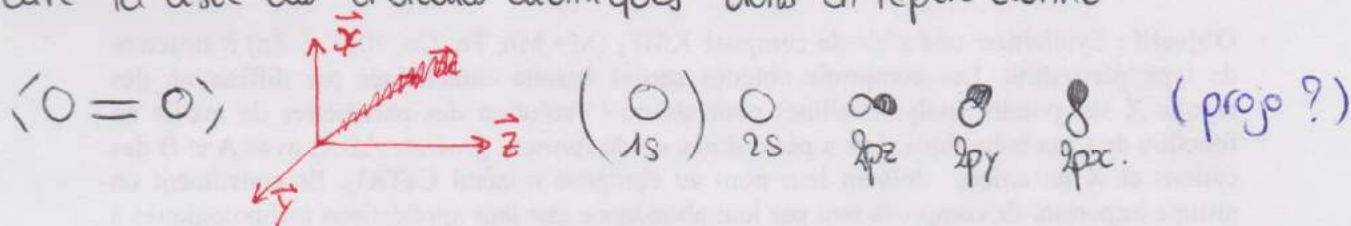
Transition : On a vu les règles de construction, maintenant on va voir comment on peut les mettre en œuvre pour reconstruire le diagramme.

B. Méthode de construction

* On va construire le diagramme d'OT du dioxygène

* Méthode de construction

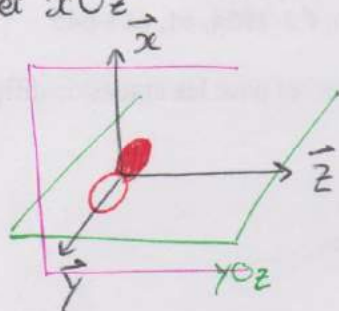
① Faire la liste des orbitales atomiques dans un repère donné



② Donner la symétrie des orbitales

↳ ici on va regarder les symétries par rapport aux plans contenant la liaison formée : soit YOZ et XOZ

↳ par $2p_x$:

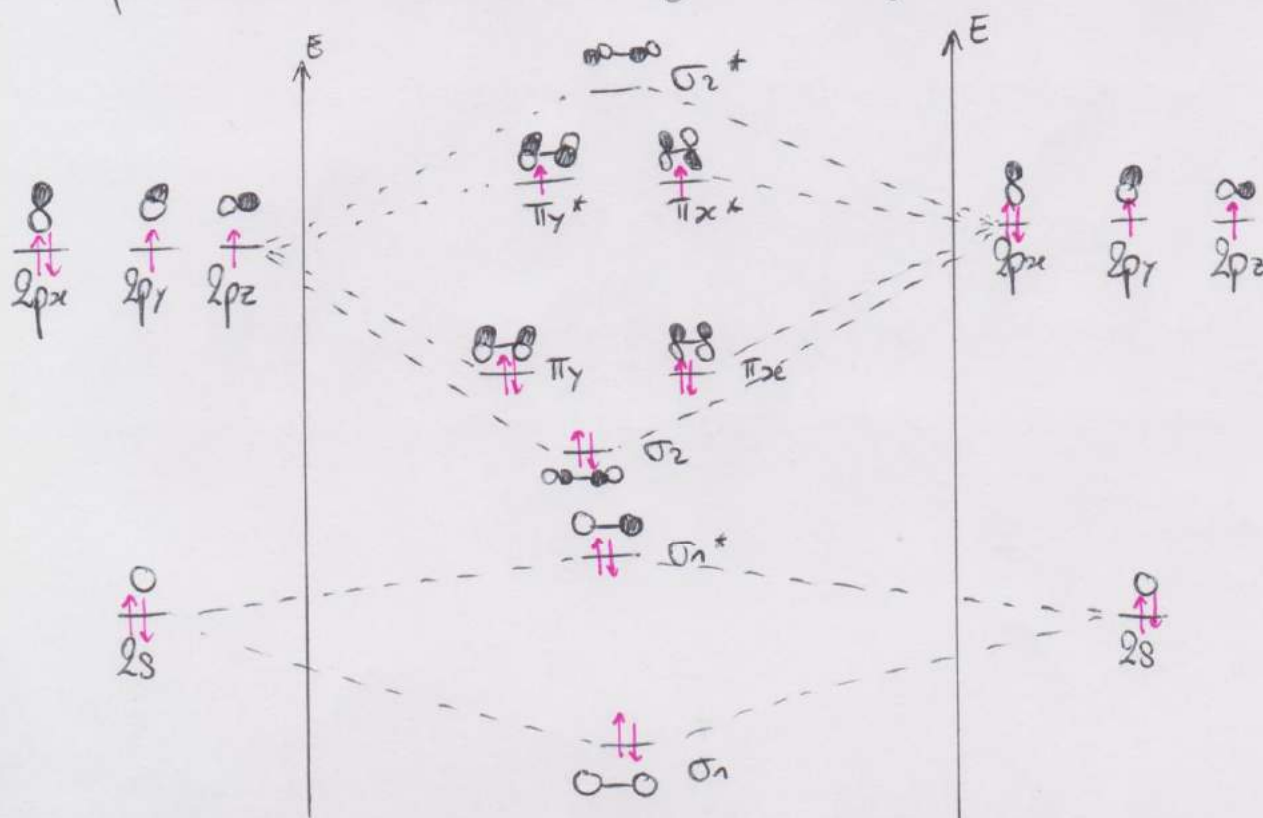


Symétrique par rapport à YOZ

Antisymétrique % XOZ

↳ on fait un tableau : projo

③ On place les orbitales dans un diagramme énergétique



④ On sait quelles orbitales interagissent grâce à l'étape ②

↳ on regarde les écarts énergétiques pour $2s$ et $2p_z$

↳ par l'oxygène l'écart est de : $\Delta E_{2s/2p} = 16,8 \text{ eV}$ (cf Harris?)

↳ on néglige les interactions $2s - 2p_z$.

⑤ On fait interagir les OA (cf avant)

↳ Ici que des interactions à 2 OA connus. (dessin + projo)

⑥ On vérifie qu'on a autant d'OA que d'OA.

↳ on a $2 \times 4 = 8 \text{ OA}$ } OK (projo)

↳ on a 8 OA

⑦ On peut donner un nom aux OA

↳ recouvrement axiaux : σ

↳ recouvrement latéraux : π

↳ antibond : *

* On a obtenu le diagramme orbitalaire par la molécule de O_2

↳ Orbimol?

Transition : Maintenant quelles informations on peut en tirer?

II - Exploitation du diagramme A - Propriétés magnétiques

- * La première chose à faire c'est de faire le remplissage électronique
- * Déjà on regarde combien d'électrons apporte chaque atome

↳ $[O] = 1s^2 2s^2 2p^4 \Rightarrow 6 e^-$ de valence

↳ Par O_2 il faut $12 e^-$

- * On applique les règles de remplissage qu'on connaît : Pauli et Hund.

↳ $2 e^-$ par Orb , en partant du fondamental

↳ Le logiciel orbital qui nous donne les Orb par certaines molécules nous donne la même chose.

- * Que peut-on en déduire ?

- * On voit qu'on a $2 e^-$ célibataire

↳ l'oxygène est paramagnétique $\Rightarrow$ il interagit avec un champ magnétique

↳ cf vidéo au début (projo)

- * Pourquoi le diazote ne reste pas collé aux aimants ?

↳ il faut regarder le diagramme de N_2

↳ attention pour N_2 les Orb $2s$ et $2p$ on en écrit $NE_{2s/2p} = 12.4 eV$

↳ on va avoir des interactions à $4 Orb$

↳ on étudiera $\oplus$ en détail dans un TD, mais on obtient ce diagramme (projo)

- * $[N] = 1s^2 2s^2 2p^3 \Rightarrow 5 e^-$ valence

↳ N_2 a $10 e^-$ valence

- * Si on fait le remplissage (projo), on voit qu'il n'y a plus d' e^- célibataire

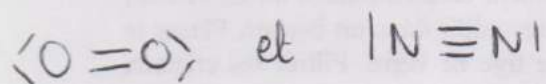
↳ le diazote est diamagnétique $\Rightarrow$ il n'interagit pas avec un champ magnétique

↳ il ne reste pas collé à l'aimant

Transition : Peut-on déduire d'autres propriétés d'un diagramme homonucléaire ?

B. Indice de liaison

* Pour écrire des molécules, on utilise classiquement la représentation de Lewis; pour N_2 et O_2 on a:



* On n'a pas le même nombre de liaisons et de doublets ~~non-~~ ^{non-} liants

* Comment peut-on expliquer ça avec les diagrammes orbitaux ?

* On introduit un nouvel outil pour caractériser le nombre de liaisons par une molécule diatomique

* L'indice de liaison: $\mu_L = \frac{n_L - n_{NL}}{2}$ avec n le nombre e^- dans les ON liantes et antiliantes

* Pour O_2 : $\mu_L = \frac{8-4}{2} = 2$ OK

N_2 : $\mu_L = \frac{8-2}{2} = 3$ OK

* Si on regarde pour N_2 : (Orbimol)

La forme des ON peut nous donner des informations sur leur nature

ON 1: liaison σ

ON 3 et 4: liaison π

} liaison triple

ON 2 et 5: antiliante sur les azote $\Rightarrow$ 2 doublets non liants.

Transition: les diagrammes homonucléaire nous donne l'indice de

liaison et ~~quelle ON correspond à q'~~

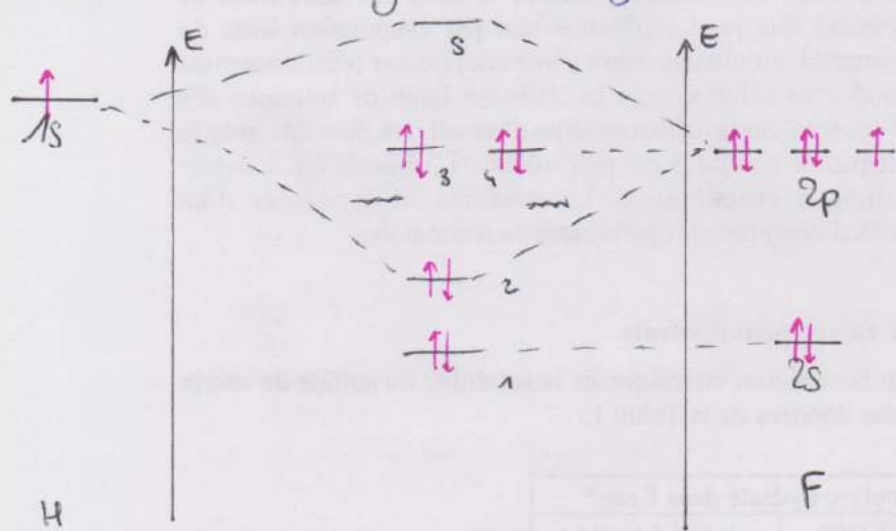
le rôle de chacune des ON, mais qu'est-ce qu'on pourrait

obtenir dans le cas des molécules hétéronucléaires

III - Molecule heteronucleaires

A. Polarisation d'une liaison

- * On a vu en chimie organique que dans HF le H était acide et que dans LiH , le H était basique
- * Est-ce qu'on peut rationaliser ça avec les diagrammes orbitaux ?
- * On construit HCl comme on a construit O_2
 - ↳ au vu des énergies l'orbitale de l'hydrogène n'interagit qu'avec les $2p$ du chlore
- * On obtient ce diagramme (proje)



- * Les ON avec des e^- sont plus situés sur le fluor
- * Si on les regarde : l' on 2 donne la liaison HF
les autres donnent les doublets non liants, sur HF

⚠ On note que les doublets non liants n'ont pas la même énergie, ils ne sont pas équivalents comme on le voit avec Lewis.

- * Si on regarde l'électronégativité: $\chi(F) = 4.0$
 $\chi(H) = 2.1$ $\Rightarrow$ liaison polarisée $H^{\delta+} - F^{\delta-}$

- * Peut on le voir avec les on ?

↳ La maison est plus située sur F car plus proche des On de F

↳ Les électrons sont plus situés sur F (orbital : 0.72)

* On a bien le caractère acide de H

* Et dans le cas de LiH (prope)

↳ une seule orbitale pleine, située sur H $\Rightarrow$ liaison polarisée avec les électrons sur H $\Rightarrow$ H basique

↳ Or avec électro-négativité $\chi(H) = 2,1$
 $\chi(Li) = 1,0$

Transition: On arrive bien à rationaliser la polarisation des liaisons et le caractère acide ou basique des hydrogènes, mais est-ce qu'on pourrait prévoir la réactivité des molécules?

B. Reactivité des molécules

* On va par exemple regarder la molécule de monoxyde de carbone CO

↳ projection

* On obtient ce genre de diagramme, qu'on établira en TD.

* On vérifie qu'on a bien le bon nombre d'Or

* on peut calculer l'indice de Lousen

$$IL = \frac{6 - 0}{2} = 3 \text{ or}$$

~~* On va regarder le bon nombre d'Or~~

* Si on regarde ses orbitales, l'orbitale la plus haute occupée, responsable de la nucléophilie est plus développée sur C

* Mais on regarde la basse vacante elle est aussi développée sur le C

↳ C'est le site nucléophile et électrophile ?

Conclusion : On a vu les règles et la méthode systématique pour construire des diagrammes orbitaux. On en construira bien sûr d'autres en TD pour apprendre à le maîtriser.

On a aussi vu qu'on pouvait tirer certaines informations du diagramme qu'il est impossible de voir avec le modèle de Lewis

On a aussi pu rationaliser et prédire la réactivité de certaines molécules

Dans le prochain cours on verra une méthode pour construire des diagrammes de molécules plus complexes