

LC 4 : Diagramme d'OM de molécule diatomique

Niveau: L2

- Prérequis:
- Atomistique (OA, remplissage des e^- , électro-négativité)
 - Equation de Schrodinger
 - Théorie de Lewis
 - Diagramme de H_2 par le calcul.
 - Paramagnétisme et diamagnétisme.

Intro peda: → Niveau L2 car il faut du recul sur la chimie atomistique.

→ Première introduction au diagramme d'OM avec la construction de celui de H_2 par le calcul : juste avant ce cours.

→ Nouvelle méthode de construction qualitative.

→ Faire le lien entre diagramme d'OM et formule de Lewis.

Objectif: * Construire les diagrammes en appliquant la méthode.

* Comprendre les apports de ces diagrammes.

TD: construction de diagrammes d'OM et interprétation

TP: utilisation d'Orbimol.

Intro: → Diagramme de H_2 :

- orbitale liante / antiliante
- $AE_+ < AE_-$

⇒ Résultats valables pour toute interaction à 2 OA.

→ Méthode calculatoire lourde pour plus de 2 OA

⇒ utilisation des symétries pour la construction qualitative.

Objectifs: - Savoir construire les diagrammes d'OM

- Faire le lien entre ces diagrammes et les propriétés

I - Molécules diatomiques homonucléaires

Conditions pour que 2 OA interagissent:

- recouvrement non nul ⇒ même symétrie (ex avec $2s/2p_x$)
- avoir des énergies assez proches.

A) Méthode de construction.

Exemple de O_2 :

→ on ne considère que les e^- de valence.

→ utilisation d'éléments de symétrie de la molécule et de chaque atome

⇒ tableau de symétrie

→ $AE_{2s/2p} = 16,53 \text{ eV}$ ⇒ on néglige les interactions $2s/2p_z$.

→ Diagramme :

- recouvrement σ : selon l'axe
- recouvrement π : plan nodal contenant l'axe.

Tr: Une fois construit, ce diagramme peut nous servir à interpréter les propriétés des molécules.

B) Exploitation du diagramme.

Principe de Aufbau: On remplit les OM par ordre croissant d'énergie en mettant au maximum $2e^-$ par OM.

→ Remplissage

→ Ordre de liaison: $i = \frac{n_L - n_{AL}}{2} = 2 \Rightarrow$ liaison double.

→ L'expérience montre que O_2 est paramagnétique

=> en effet $2e^-$ non appariés

=> pas mis en avant par Lewis

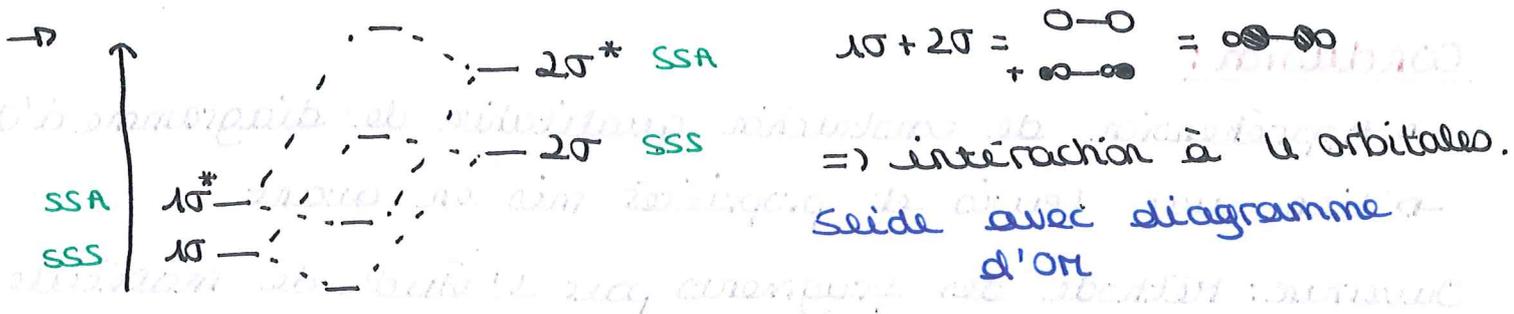
Tr:

→ Tous les diatomiques de la période n'ont pas le même diagramme, 2σ et π s'inverse

→ Explication: interaction $2s$ et $2p_z$ non négligeable.

C) Diagramme corrélié

→ Exemple de N_2 : $\Delta E_{2s,2p} = 12,38 \text{ eV}$



→ Diagramme d'évolution de $E_{2\sigma}$:

- Rupture entre O_2 et N_2

- A gauche: diagramme corrélié / A droite: non corrélié.

Tr: → Pour homonucléaire: OA de même énergie

→ Pour hétéronucléaire: OA d'énergie différentes

II - Molécules diatomiques hétéronucléaires

A) Polarisation des liaisons

→ Diagramme de HF

Slide + orbital

coeff. le plus important sur l'atome dont les OA sont plus proche en énergie

→ 3 doublets non-liant non équivalents

1 liaison simple ⇒ ON liante portée sur F donc liaison polarisée

B) Réactivité des molécules

→ Diagramme de CO : Slide + orbital

HO : orbitale la plus haute occupée

BV : orbitale la plus basse vacante

→ HO portée par C donc c'est le site nucléophile.

Conclusion :

→ Appréhension de construction qualitative de diagramme d'ON

→ lien avec Lewis et propriétés mis en avant

Ouverture : Méthode des fragments pour l'étude de molécule plus complexe.

Biblio : - Mesler

- Rivail

- Fasset (PC/PC*)