

Orbitales moléculaires des molécules polyatomiques

1 Problème 1

On considère dans ce problème la molécule de CO_2 , dans sa géométrie d'équilibre linéaire.

1. Identifiez la base minimale de cette molécule. Ré-écrivez cette base en termes d'orbitales hybrides du type sp pour les deux atomes O et pour C .

On se limiterait dans un premier temps aux orbitales du type π , formées par combinaison linéaire des orbitales $2p_x$ centrées sur les trois atomes.

2. Construisez les OM du type π adaptées à la symétrie du système, et identifiez les interactions possibles entre ces OA de symétrie.
3. Construisez le diagramme de corrélation montrant la formation d'OM du type π à partir de ces OA.
4. Esquissez la forme approximative de chaque OM obtenue à la question précédente, et précisez son caractère de symétrie par rapport à l'inversion.
5. Sachant que les OM π liantes et non liantes entre C et O sont doublement occupées, donnez la configuration électronique fondamentale limitée aux électrons π . (Notez que l'on obtiendrait exactement le même diagramme de corrélation pour les orbitales π formées à partir des $2p_y$ centrées sur les trois atomes.)

Complétons l'étude de la molécule de CO_2 par la construction des orbitales de liaison localisées du type σ . On notera tout d'abord que les orbitales $1s_O$ et $1s_C$ vont simplement devenir des orbitales de coeur de la molécule. On les ignorera dans les considérations qui suivent, se limitant ainsi aux OM de valence.

6. Établissez le diagramme de corrélation montrant la formation d'OM σ des deux liaisons CO en précisant leur caractère liant ou antiliant. Combien d'orbitales non liantes obtiendra-t-on?
7. Donnez la configuration électronique fondamentale limitée aux électrons σ de la molécule.

2 Problème 2

La molécule H_2O peut aussi se décrire en termes d'OM localisées. La valeur de l'angle de liaison HOH , ainsi qu'une analyse élémentaire des doublets électroniques entourant l'atome central O (par les règles VSEPR), indiquent que cette description devrait se faire en termes d'orbitales hybrides du type sp^3 centrées sur O .

1. Construisez un diagramme de corrélation montrant la formation d'OM localisées décrivant les deux liaisons OH dans la molécule de H_2O .
2. Donnez la configuration électronique fondamentale de la molécule en utilisant ce schéma d'OM localisées.
3. Combien de doublets non-liants trouve-t-on dans cette molécule?

L'angle HSH dans la molécule de H_2S est presque un angle droit. On proclame qu'une description en termes d'OM localisées peut s'obtenir directement à partir des OA de base $3p_x, 3p_y, 3p_z$ du soufre, sans faire appel aux orbitales hybrides sp^3 .

4. Peut-on justifier la procédure évoquée?
5. Identifiez les OM de valence non-liantes que l'on obtiendrait dans ce cas.

3 Problème 3

La molécule BF_3 a une géométrie d'équilibre trigonale plane dans son état fondamental.

1. Définissez la base minimale de ce système.
2. En utilisant des orbitales hybrides appropriées centrées sur B , construisez, par la méthode LCAO, les OM localisées de BF_3 en supposant que l'OA $2s_F$ est trop profonde pour interagir effectivement avec les orbitales de valence de B .

Il est commode, pour cette question, d'introduire la notation suivante

$$2p_{A \rightarrow B}^F = \text{orbitale } 2p \text{ de } F \text{ orienté le long de, et comme } A \rightarrow B$$

$$2p_{A \perp B}^F = \text{orbitale } 2p \text{ de } F \text{ orienté perpendiculairement à } A \rightarrow B \text{ dans le plan } (x, y)$$

Données supplémentaires: Les orbitales $2p_z$ des 4 atomes (le B central et les 3 F) se combinent pour donner 4 OMs. Elles sont données par:

$$\pi_1(\pi_1^*) = c_1 2p_{z,B} \pm c_2(2p_{z,F_1} + 2p_{z,F_2} + 2p_{z,F_3})$$

$$\pi_2 = 2p_{z,F_1} + 2p_{z,F_2} - 2(2p_{z,F_3})$$

$$\pi_3 = -2(2p_{z,F_1}) + 2p_{z,F_2} + 2p_{z,F_3}$$

avec énergie

$$\epsilon_{\pi_1} < \epsilon_{\pi_2} = \epsilon_{\pi_3} < \epsilon_{\pi_1^*}$$

3. Combien de paires d'électrons liantes, et combien de paires non-liantes trouvent-on dans la molécule BF_3 dans son état fondamental?