

Chapitre STR 07

Structure électronique des molécules diatomiques

Enoncés

Entraînement 1

Tracer sans aucune aide le diagramme complet (niveau, nom et allure des orbitales moléculaires) d'orbitales moléculaires du dioxygène.

Entraînement 2

CCINP PC 2013

L'hydrure de sodium NaH est un solide ionique pouvant être envisagé comme solution de stockage de dihydrogène généré à partir de cet hydrure et d'un réactif adéquat. L'hydrure de sodium NaH est également utilisé comme base forte en synthèse organique. Le diagramme des orbitales moléculaires (OM) de l'hydrure de sodium permet une interprétation possible de la polarité de la liaison Na–H et de son caractère ionique.

1. Indiquer, sur le schéma de Lewis de NaH à représenter, la polarité de la liaison. Proposer un exemple de réactif adéquat susceptible de transformer NaH en dihydrogène *ainsi qu'un exemple de transformation, en chimie organique, nécessitant l'utilisation entre autres de NaH en tant que base forte. (5/2 uniquement)*

Pour construire le diagramme des OM de NaH, on suppose que, si l'écart énergétique entre deux orbitales atomiques (OA) est supérieur à 10 eV, on néglige alors l'interaction entre ces deux OA. On nomme l'axe internucléaire Oz. Les valeurs d'énergie d'orbitales atomiques sont fournies dans les données.

2. Indiquer les interactions possibles entre les OA de l'hydrogène et du sodium. Représenter sur un diagramme d'énergie l'allure des OM de NaH. Préciser la symétrie (σ ou π), le caractère liant, anti-liant ou non-liant de ces OM.
3. Écrire la configuration électronique de NaH dans son état fondamental. Le diagramme permet-il de retrouver la polarité de la liaison et son caractère ionique ?

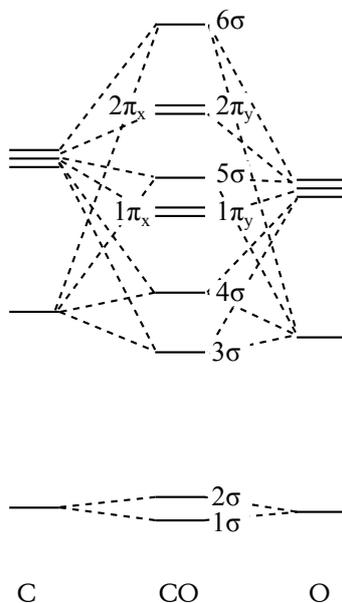
Données

Énergies des OA 3s et 3p du sodium : $-5,2$ eV ; $-3,1$ eV
Énergie de l'OA 1s de l'hydrogène : $-13,6$ eV

Entraînement 3
AESP 2001

1. Donner le schéma de Lewis de la molécule CO.
2. Est-il conforme aux électronégativités relatives du carbone et de l'oxygène ?

On donne l'allure du diagramme énergétique des orbitales moléculaires de la molécule CO. L'axe z est l'axe interatomique.



3. Quelle est la configuration électronique de cette molécule ?
4. Quelle est la signification des notations σ et π ? Que représentent les indices x et y ?
5. Donner le nom des orbitales atomiques utilisées dans la construction des orbitales moléculaires 5σ , $1\pi_x$, et $1\pi_y$.
6. Ecrire l'expression de l'orbitale moléculaire $1\pi_x$ en fonction des deux orbitales atomiques qui la constituent (on introduira des coefficients c_1 et c_2 tels que $0 < c_1 < c_2$).
7. Donner une représentation schématique de $1\pi_x$.

Données : $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$.

Corrections

Entraînement 1

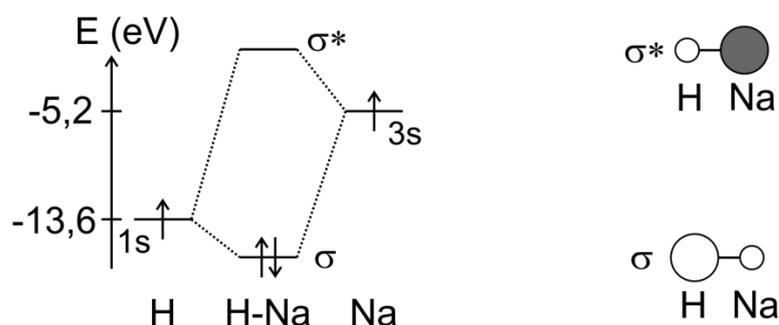
Voir le cours !

Entraînement 2

1. *Structure de Lewis sans difficulté particulière.*

NaH réagit pour former H_2 avec n'importe quel acide de pK_a inférieur à 33, comme l'eau par exemple. On peut penser à la réaction d'aldolisation qui nécessite une base forte non nucléophile.

2. L'écart énergétique entre $1s(H)$ et $3p(Na)$ étant trop importante cette interaction sera négligée. La seule interaction considérée est donc $1s(H)$ avec $3s(Na)$. On obtient le diagramme suivant.



L'orbitale σ est liante, l'orbitale σ^* est antiliante.

3. La configuration électronique de NaH est donc $(\sigma)^2$.
L'orbitale peuplée est majoritairement développée sur l'atome d'hydrogène, ce qui est cohérent avec la polarité de la liaison et son ionicité.

Entraînement 3

1. La structure de Lewis du monoxyde de carbone est :



2. Les charges sont inversées par rapport aux électronégativités du carbone et de l'oxygène.
3. 14 électrons sont à placer dans le diagramme (qui tient compte des orbitales de cœur), la configuration électronique est donc : $1\sigma^2 2\sigma^2 3\sigma^2 4\sigma^2 1\pi_x^2 1\pi_y^2 5\sigma^2$.
4. σ signifie que l'orbitale est invariante par rotation autour de l'axe internucléaire, π que l'orbitale possède un plan nodal contenant cet axe. x indique que l'orbitale moléculaire est obtenue par interaction des orbitales atomiques p_x , de même pour y .
5. L'orbitale 5σ est obtenue par interaction des orbitales $2s$ et $2p_z$ du carbone et de l'oxygène. L'orbitale $1\pi_x$ est obtenue par interaction de l'orbitale atomique $2p_x$ du carbone avec l'orbitale atomique $2p_x$ de l'oxygène, de même pour $1\pi_y$ avec les orbitales $2p_y$.
6. L'orbitale moléculaire $1\pi_x$ est plus proche énergétiquement de l'orbitale $2p_x$ de l'oxygène, qui possède donc le coefficient le plus important : $1\pi_x = c_1 2p_x(\text{C}) + c_2 2p_x(\text{O})$.
7. Nous en déduisons la représentation suivante :

