

Chapitre STR 08

Structure électronique des molécules polyatomiques

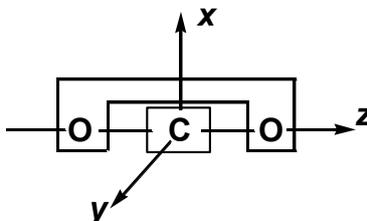
Enoncés

Entraînement 1

CCINP PC 2022

Afin de lutter contre le réchauffement climatique et les dérèglements qu'il engendre, la plupart des pays industrialisés tentent de réduire significativement leurs émissions de gaz à effet de serre parmi lesquels figure le dioxyde de carbone. Pour mieux comprendre certaines propriétés physico-chimiques du dioxyde de carbone, le diagramme énergétique de ses orbitales moléculaires (OM) est construit par la méthode des fragments.

À cette fin, la molécule est fragmentée en un fragment O_2 "étiré" et un atome de carbone représentés figure suivante. L'axe internucléaire O-C-O est nommé Oz , l'atome de carbone étant placé à l'origine d'un repère orthonormé.



Le diagramme énergétique des OM du fragment O_2 "étiré" est supposé **sans interaction $s - p$** . Les valeurs des énergies des OA de valence du carbone, de celles des OM du fragment O_2 "étiré" et du dioxyde de carbone sont disponibles en fin d'énoncé.

1. Représenter l'allure conventionnelle des OA de valence du carbone. Rappeler les valeurs des nombres quantiques associées à chacune de ces OA de valence.
2. Représenter le diagramme énergétique du fragment O_2 "étiré" et l'allure conventionnelle des OM associées aux niveaux d'énergie. Préciser la nature σ ou π ainsi que le caractère liant ou anti-liant des OM.
3. Comparer qualitativement les niveaux d'énergie des OM du fragment O_2 "étiré" à celles des OA dont elles sont issues.
4. Déterminer les propriétés de symétrie des OA du carbone et des OM du fragment O_2 "étiré" par rapport aux plans (Oxy), (Oxz) et (Oyz). En déduire les interactions possibles entre ces orbitales.

- Construire le diagramme énergétique des OM **de type π uniquement** du dioxyde de carbone. Expliquer pourquoi les longueurs des liaisons entre le carbone et l'oxygène dans CO_2 et CO_2^+ ont des valeurs comparables (respectivement 118 pm et 116 pm). On admet que les OM de type π sont remplies par 8 électrons dans le cas du dioxyde de carbone.
- Nommer l'orbitale frontalière du CO_2 à considérer pour rendre compte de la formation d'acide carbonique H_2CO_3 lors de la dissolution du dioxyde de carbone dans l'eau. Proposer un mécanisme pour sa formation.

Données :

- Énergie en eV des OA de C : $-19,3$; $-11,7$
- Valeurs des énergies des orbitales moléculaires du fragment O_2 " étiré " et nombre d'orbitales moléculaires dégénérées

Énergie en eV des OM de O_2 étiré	$-34,2$	$-33,0$	$-18,5$	$-17,1$	$-16,3$	$-14,2$
Nombre des OM dégénérées	1	1	1	2	2	1

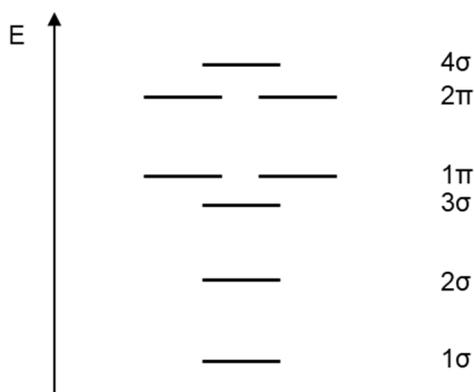
- Valeurs des énergies des orbitales moléculaires du CO_2 et nombre d'orbitales moléculaires dégénérées

Énergie en eV des OM de CO_2	$-41,8$	$-40,5$	$-22,1$	$-21,5$	$-18,8$
Nombre des OM dégénérées	1	1	1	2	1
Énergie en eV des OM de CO_2	$-16,3$	$4,85$	$67,0$	120	
Nombre des OM dégénérées	2	2	1	1	

Entraînement 2

Second concours ESN PS 2018

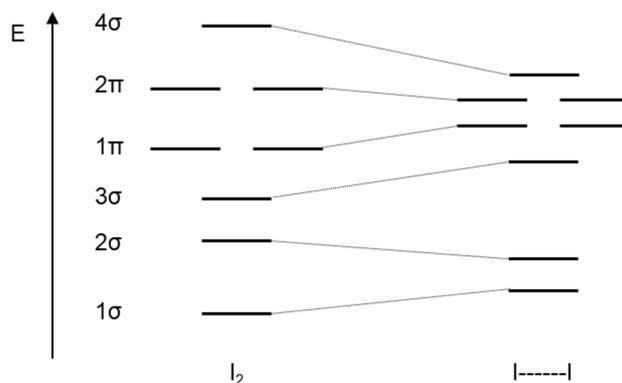
En solution dans un solvant apolaire tel que le cyclohexane, le diiode présente la même couleur que sous forme gazeuse. En revanche, lorsqu'il est en solution aqueuse, celui-ci présente une teinte brun orangé. Ce changement de couleur est généralement expliqué par la formation d'un complexe entre le diiode et une base de Lewis, cette base de Lewis étant soit une molécule du solvant (ici, l'eau), soit un des ions iodure I^- ajoutés pour augmenter la solubilité du diiode en solution par formation des ions triiodure, I_3^- . Pour expliquer ce changement de couleur, il est utile de décrire les orbitales moléculaires de la molécule étudiée. On ne s'intéressera ici qu'aux orbitales moléculaires formées par combinaisons linéaires des orbitales de valence s et p des atomes d'iode. Ainsi, pour le diiode, on obtient le diagramme orbitalaire suivant.



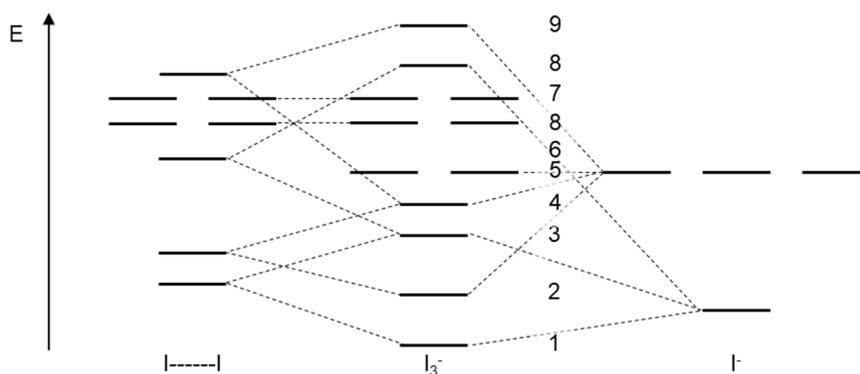
- Justifier pourquoi le diiode est peu soluble dans l'eau alors que les ions triiodure le sont bien plus.

2. Expliquer la construction des orbitales moléculaires du diiode ordonnées en figure précédente par un diagramme orbitalaire schématisant les combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes d'iode. Représenter ces orbitales moléculaires.
3. Reproduire puis remplir le diagramme d'orbitales moléculaires du diiode dans son état fondamental. Identifier la transition électronique permettant d'expliquer la couleur observée pour le diiode gazeux ou en solution dans un solvant apolaire en indiquant les orbitales moléculaires mises en jeu.

Intéressons-nous maintenant aux orbitales atomiques des ions triiodure. Elles peuvent être obtenues par combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un ion iodure I^- et de celles de la paire $I-----I$. Dans un premier temps, il s'agit donc de construire les orbitales moléculaires de la paire $I-----I$, celles-ci ayant été extrapolées à l'aide de la construction d'un diagramme de Walsh à partir du diagramme orbitalaire du diiode. En effet, ce type de diagramme présenté en figure suivante permet de montrer l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires d'une molécule lorsqu'elle subit une déformation géométrique, ici, une élévation de la distance entre les deux atomes d'iode du diiode.



On peut ensuite obtenir les orbitales moléculaires du triiodure par combinaisons linéaires des orbitales atomiques d'un ion iodure I^- et de celles de la paire $I-----I$, l'ion iodure étant intercalé entre les deux atomes de la paire $I-----I$ (figure suivante).



4. Représenter la structure de Lewis d'un ion triiodure.
5. Commenter le choix de la fragmentation proposée.
6. Justifier l'évolution de l'énergie des orbitales moléculaires des trois niveaux d'énergie les plus élevés (1π , 2π et 4σ) dans le diagramme de Walsh (deuxième figure).
7. Reproduire puis remplir les orbitales moléculaires de l'ion triiodure dans son état fondamental. Identifier les transitions électroniques responsables de la couleur observée pour l'ion triiodure en solution aqueuse. Conclure.