

LG n°11 : Applications de la théorie des orbitales moléculaires à l'étude de la structure électronique, des propriétés physiques et de la réactivité de quelques molécules diatomiques. (L).

Prérequis :

- Atome mono et polyélectronique (orbitales d, H₂)
- Notions sur le magnétisme
- Notions de spectroscopie

Bibliographie :

- Huheey
- Jean et Volatron t 1 et 2
- Rivail
- Astruc
- Jean
- OCP 51

Introduction : O₂, CO contraire à l'électronégativité, limite des formules de Lewis.

I Structure électronique des molécules diatomiques

1 Rappel : construction de la molécule de H₂

Approximations Born-Oppenheimer, CLOA, orbitale, stabilisation, déstabilisation. Importance du recouvrement, de la symétrie *Jean et Volatron*

○ Pour des diatomiques avec plus d'électrons ?

2 Construction du diagramme pour des molécules de type A₂

Séparation système π , système σ , corrélation ou non, profondeur des orbitales *OCP 51*. Importance du recouvrement etc.. *Expérience* : Utiliser Gabedit option biradical pour O₂. Remplissage. Revenir sur l'introduction.

3 Construction du diagramme pour des molécules de type AB

Différence d'électronégativité, Cas de LiH, CO *Expérience* : Utiliser Gabedit pour montrer si CO est corrélé ou non. Revenir sur introduction. *Jean et Volatron p 114, 148*

○ Ce modèle permet d'expliquer certaines constatations expérimentales.

II Propriétés physiques des molécules diatomiques

1 Longueur et énergie de liaison

Calcul, explication des distances, lien avec la spectroscopie.

○ Que se passe-t-il si on ajoute ou si on enlève un électron ?

2 Énergie d'ionisation

Anomalies etc..

○ On a également des électrons célibataires

3 Magnétisme

Cas de O₂ etc..

○ Si on a un molécule hétéronucléaire ?

4 Moment dipolaire

Rivail p 116-19 Comparaison entre LiH et HF Analyse de charge etc..

○ Mais plus important, c'est la réactivité qui peut s'expliquer grâce aux OM.

III Interprétation de la réactivité par les OM

1 Théorie des OF

Principe de base HO, BV etc *Jean et Volatron T2*

2 Hydrogénation des alcènes

Astruc p 193, 354 Scacchi p 130 Interprétation, Catalyseur de wilkinson. Application industrielle.

3 Complexe des métaux carbonyle

Astruc p 155 Jean et Volatron T1 p 149 rétrodonation, Influence en IR. Application à Monsanto.

Conclusion : Bilan, Théorie de Hückel, Théorie du champ de ligand.