

TD 5 : Modèle quantique des entités moléculaires

Exercice 1 :

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 représenté en Figure 3.

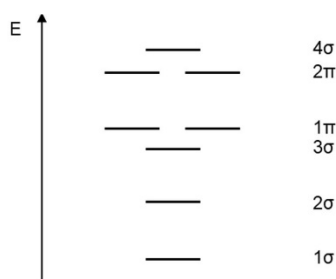


Figure 3 : diagramme d'orbitales moléculaires du diiode

2. Justifier pourquoi le diiode est peu soluble dans l'eau alors que les ions triiodure le sont bien plus.
3. Expliquer la construction des orbitales moléculaires du diiode ordonnées en figure 3 par un diagramme orbitalaire schématisant les combinaisons linéaires des orbitales atomiques des atomes d'iode. Représenter ces orbitales moléculaires.
4. 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 $I \cdots \cdots I$.

Dans un premier temps, il s'agit donc de construire les orbitales moléculaires de la paire $I \cdots \cdots I$, 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 4 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.

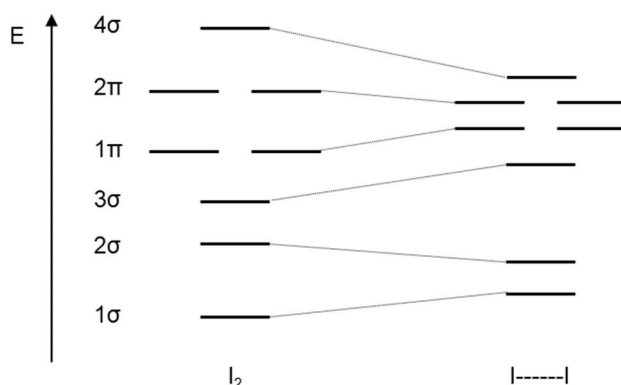


Figure 4 : diagramme de Walsh représentant les orbitales moléculaires de la paire $I \cdots \cdots I$ extrapolées à partir de celles de la molécule de diiode I_2

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 $I \cdots \cdots I$, l'ion iodure étant intercalé entre les deux atomes de la paire $I \cdots \cdots I$ (Figure 5).

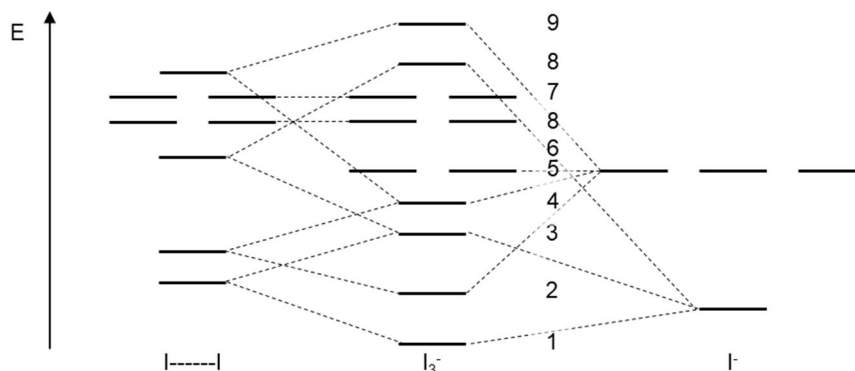
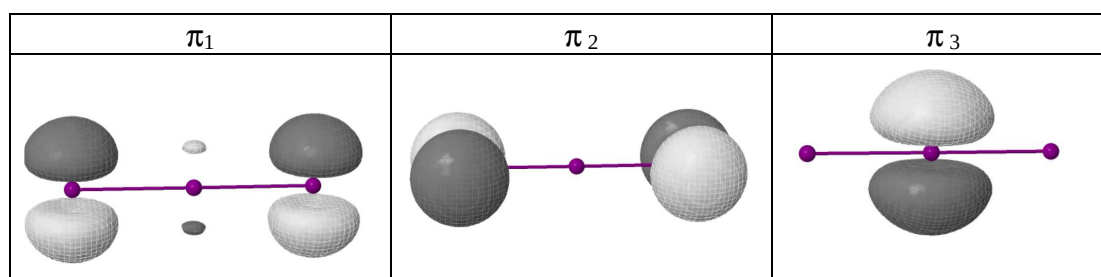


Figure 5 : diagramme d'orbitales moléculaires de l'ion triiodure formées par combinaisons linéaires de celles de la paire $I \cdots \cdots I$ et d'un ion iodure

4. Représenter la structure de Lewis d'un ion triiodure. Préciser sa géométrie dans l'espace à l'aide de la théorie VSEPR.
5. Commenter le choix de la fragmentation proposée. Quelle autre fragmentation aurait pu être envisagée ? Préciser les orbitales de fragment associées .
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 (Figure 4).
7. Prévoir les interactions possibles entre les orbitales de l'ion iodure I^- et de la paire $I \cdots \cdots I$ qui conduiront aux orbitales moléculaires de symétrie σ de l'ion triiodure . Le diagramme de la figure 5 est-il conforme à ces prévisions ?
Attribuer un numéro (figure 5) aux 2 orbitales σ les plus hautes en énergie et les représenter .
8. Déterminer le nombre d'orbitales moléculaires de type π pouvant être construites pour l'ion triiodure .
3 de ces orbitales sont représentées ci-dessous :



Indiquer pour chacune d'elle son caractère liant , non liant ou anti liant et préciser les orbitales de fragment dont elles sont issues après examen des interactions possibles .
Leur attribuer un numéro (figure 5) .

9. 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.

Exercice 2 .

Le complexe PdCl_4^{2-} présente une géométrie plan carré dont on se propose d'étudier la réactivité à partir du diagramme d'orbitales moléculaires (OM) obtenu par la méthode des fragments. Les axes des x et des y passent par le métal et deux ligands chlorure opposés et l'axe z est perpendiculaire au plan de la structure passant par le métal comme représenté en **figure 2**. On suppose que les ions chlorure sont des ligands « σ donneurs » n'intervenant que par une seule orbitale atomique (OA) dans la formation du complexe.

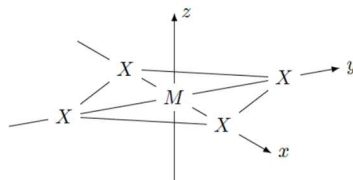


Figure 2 Axes des x et des y passant par le métal M et deux ligands X opposés et axe des z perpendiculaire au plan de la structure passant par le métal

Donnée : numéro atomique du Palladium : 46

1. Quel est le nombre d'électrons de valence du palladium engagé dans le complexe PdCl_4^{2-} ?

2) Fragment diatomique

Représenter le diagramme d'orbitales moléculaires de X_2 obtenu par la combinaison de deux orbitales atomiques identiques de X . On supposera, par souci de simplification, ces orbitales atomiques sphériques. On indiquera la lettre S pour Symétrique ou A pour Antisymétrique pour les orbitales moléculaires obtenues.

3) Fragment plan carré

Le diagramme d'orbitales moléculaires d'un fragment « plan carré » X_4 obtenu par la combinaison de quatre orbitales atomiques sphériques identiques est représenté **figure 3**.

3a. Extraire de ce diagramme les « OM diatomiques X_2 » qui interagissent lors de la formation du fragment X_4 . Ces « OM diatomiques X_2 » seront notées Ψ_x , Ψ_x^* , Ψ_y et Ψ_y^* et représentées sur la copie à partir du système d'axes défini précédemment.

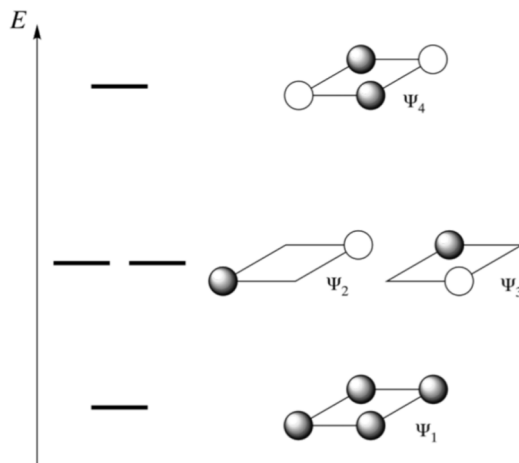


Figure 3 Orbitales d'un fragment « plan carré » X_4

3b. Justifier les interactions entre « OM diatomiques X_2 » en complétant le tableau 1 (reproduit sur le document réponse) par les lettres S ou A pour indiquer la symétrie ou l'antisymétrie par rapport aux plans xz et yz .

Orbitale	Ψ_x	Ψ_x^*	Ψ_y	Ψ_y^*
Plan xMz				
Plan yMz				

Tableau 1

4) Complexe MX_4

On étudie maintenant les interactions entre les orbitales atomiques d du métal M et les orbitales du fragment MX_4 .

On suppose que chaque ligand apporte deux électrons dans la formation du complexe. Le diagramme d'orbitales moléculaires du complexe MX_4 , obtenu par la méthode des fragments à partir des interactions entre les orbitales atomiques 4d, 5s et 5p du métal M et les orbitales du fragment X_4 précédent, est représenté **figure 4**.

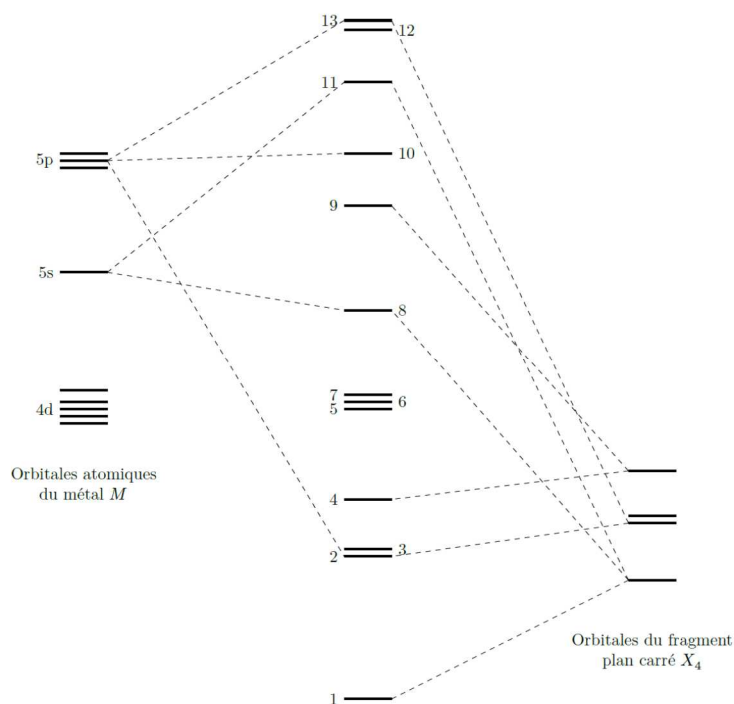


Figure 4 Diagramme d'orbitales moléculaires du complexe MX_4 obtenu par la méthode des fragments (les pointillés représentant les contributions des orbitales atomiques d du métal M n'ont pas été représentées). Déterminer la nature des orbitales d du métal qui interagissent avec les orbitales du fragment X_4 (notées par ordre d'énergie croissante Ψ_1 , Ψ_2 et Ψ_3 qui sont dégénérées et Ψ_4). Compléter le tableau 2 (reproduit sur le document réponse) en indiquant dans les cases correspondantes le mot « oui » si les orbitales interagissent ou en laissant les cases vides si les orbitales n'interagissent pas.

	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
Ψ_1					
Ψ_2					
Ψ_3					
Ψ_4					

Tableau 2

4b. Les complexes plan carré à seize électrons ont une stabilité maximale. Proposer une interprétation à cette propriété.

4c. Identifier, dans ce cas de stabilité maximale, les orbitales frontalières du complexe MX_4 .

4d. Extraire du diagramme d'énergie et représenter qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires du « groupe d » contenant les 5 OM où les OA d du métal sont les plus contributives (ce groupe comprend donc entre autres les orbitales frontalières).

4e. Expliquer pourquoi les complexes de ce type réagissent avec des substrats électrophiles perpendiculairement au plan du complexe.