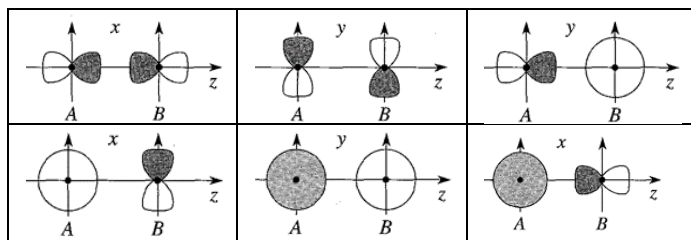


## TD Construction des orbitales moléculaires

### Ex 1 : recouvrement d'OA (\*)

Préciser le caractère antiliant, liant ou non liant des orbitales moléculaires éventuellement obtenues par les interactions représentées ci-dessous. Indiquer le caractère  $\sigma$  ou  $\pi$  de leur recouvrement.



### Ex 2 : OM de l'ion HeH<sup>+</sup> (\*)

Les OM calculées pour l'ion HeH<sup>+</sup> ont pour expression :

$$\begin{aligned}\sigma_1 &= 0.877(1s_{He}) + 0.202(1s_H) \\ \sigma_2 &= 0.798(1s_{He}) - 1.168(1s_H)\end{aligned}$$

- Quelle est l'orbitale liante ? La représenter.
- Justifier la taille relative des coefficients dans chaque OM.
- Représenter le diagramme d'OM.
- Sachant que ces OM sont normalisées, calculer le recouvrement entre les OA  $1s_{He}$  et  $1s_H$ .

### Ex 3 : Autour du dioxygène (\*)

- Construire le diagramme d'OM du dioxygène. On rappelle que dans ce diagramme, il n'existe que des interactions d'orbitales atomiques du même type (s-s, p-p).
- Identifier les OM issues d'un recouvrement latéral. Même question pour un recouvrement axial.
- Le dioxygène est-il paramagnétique ou diamagnétique ? Justifier.

Soumis à des rayonnements de très forte énergie, le dioxygène est oxydé à l'état d'ion dioxygényle  $O_2^+$ . Il peut également être réduit à l'état d'ion superoxyde  $O_2^-$  et d'ion peroxyde  $O_2^{2-}$ . Le tableau suivante regroupe les distances d'équilibre et énergies de liaison de ces espèces :

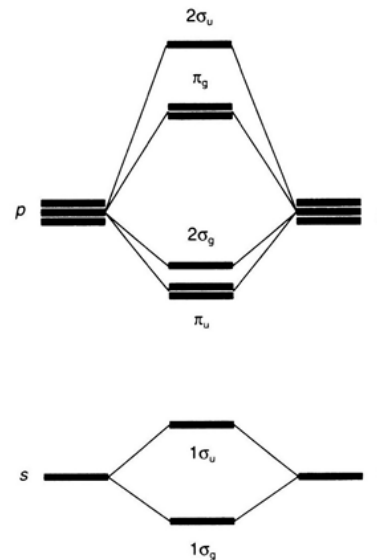
Composé	$O_2^+$	$O_2$	$O_2^-$	$O_2^{2-}$
Distance d'équilibre (pm)	112	121	126	149
Energie de liaison (kJ.mol <sup>-1</sup> )	625	494	395	?

- Établir la structure électronique de valence des quatre espèces et en déduire leurs propriétés magnétiques.
- Interpréter les données du tableau.

### Ex 4 : analyse des molécules diatomiques de la 2<sup>ème</sup> période (\*)

- Construire le diagramme d'O.M. de la molécule  $F_2$  en explicitant le principe de construction. On appelle z l'axe de la molécule.
- Déduire du diagramme l'ordre de liaison et le caractère para ou diamagnétique de la molécule. Quelle est à priori la nature de la (ou des) liaison(s) dans le difluor ?
- Les édifices  $F_2^+$ ,  $F_2^-$ ,  $F_2^{2-}$  peuvent-il exister ? Si oui, les classer, en incluant  $F_2$  (fondamental), par longueur de liaison croissante.
- Donner les configurations électroniques dans l'état fondamental des atomes C et N. Identifier les orbitales atomiques de valence de ces atomes.

On donne l'allure du diagramme des orbitales moléculaires de valence pour les espèces  $C_2$  et  $N_2$ .



- Ce diagramme est-il semblable à celui du dioxygène ou du difluor ? Proposer une explication.
- Établir la configuration électronique de l'état fondamental des espèces  $C_2$ ,  $C_2^+$ ,  $C_2^-$  et  $C_2^{2-}$ . Donner les propriétés magnétiques des quatre espèces et préciser l'évolution de l'ordre de liaison.
- Même question pour  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^-$ .
- Parmi les espèces ( $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $N_2^-$ ) : quelle est l'espèce ayant l'ordre de liaison le plus grand ? Commenter.

On mesure les distances d'équilibre ( $R_e$  en pm) et les énergies de dissociation ( $D$  en kJ.mol<sup>-1</sup>) des molécules  $A_2$  suivantes :

	Li <sub>2</sub>	Be <sub>2</sub>	B <sub>2</sub>	C <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	F <sub>2</sub>	Ne <sub>2</sub>
$R_e$ en pm	267	-	159	124	110	121	142	-
$D$ en kJ.mol <sup>-1</sup>	100	-	288	585	940	493	155	-

(- : non mesurables)

### Ex 5 : la molécule de S<sub>2</sub> (\*\*)

On indique ci-dessous les distances S-S dans différents dérivés de la molécule de disulfure :

espèce	S <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	S <sub>2</sub> <sup>+</sup>	S <sub>2</sub>	S <sub>2</sub> <sup>-</sup>	S <sub>2</sub> <sup>2-</sup>
d(ppm)	172	179	188	200	220

Commenter ces résultats en s'appuyant sur la théorie des OM.

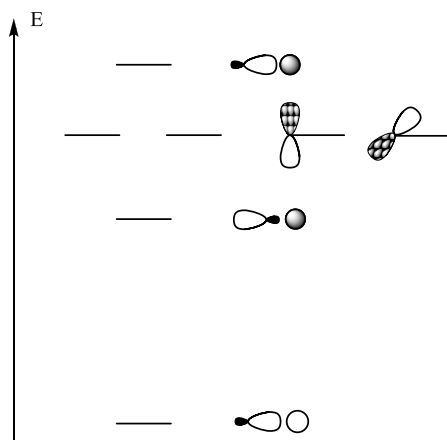
Donnée : numéro atomique Z(S) = 16

### Ex 6 : lien configuration électronique – classification périodique (\*\*)

On étudie dans cet exercice l'hydrure de lithium LiH.

1. Quelles sont les orbitales atomiques en interaction ? Analyser les recouvrements envisageables.

Le diagramme d'orbitales moléculaires est fourni sur la figure suivante.



2. Procéder au remplissage, distinguer les orbitales moléculaires  $\sigma$  et  $\pi$ . Identifier les orbitales frontières.

L'orbitale la plus profonde en énergie a pour expression :

$$\varphi = 0,333(2s_{Li}) + 0,801(1s_H)$$

Cette expression néglige la contribution de l'orbitale atomique  $2p_z$  de l'atome de lithium (on remarquera que la représentation sommaire des OM du diagramme donné tient compte de la contribution de l'orbitale  $2p_z$ ).

3. Justifier l'appellation hydrure de lithium.
4. Estimer la valeur du recouvrement entre les orbitales atomiques  $2s_{Li}$  et  $1s_H$  sachant que la fonction  $\varphi$  est normalisée.

### Ex 7 : radical CH (\*\*)

1. Donner la structure de Lewis de l'espèce CH. Pourquoi est-elle appelée un radical ?

Les coefficients des orbitales atomiques dans les orbitales moléculaires de CH sont donnés dans la table ci-dessous, les orbitales moléculaires étant classées par ordre d'énergie croissante :

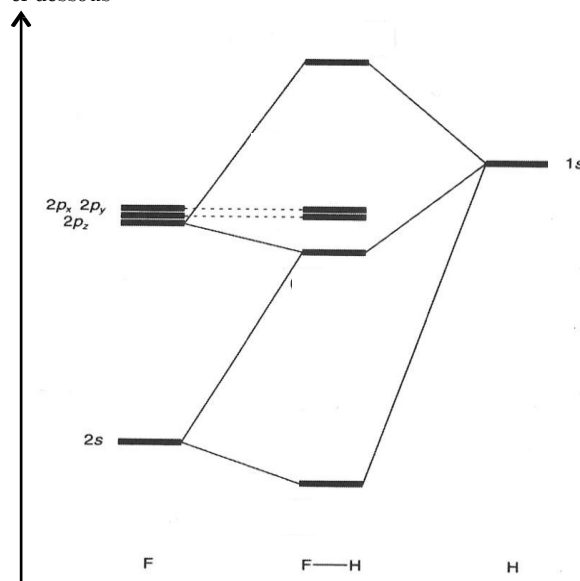
$\text{C} \text{---} \text{H} \text{---} \xrightarrow{z}$

OM	$1s_H$	$2s_C$	$2p_{xC}$	$2p_{yC}$	$2p_{zC}$
$1\sigma$	0,29	0,72	0	0	0,28
$2\sigma$	-0,29	0,62	0	0	-0,71
$\pi$	0	0	1	0	0
$\pi$	0	0	0	1	0
$3\sigma$	1,56	-0,96	0	0	-1,08

2. Dessiner les orbitales moléculaires.
3. Donner la configuration électronique fondamentale.
4. Établir la correspondance avec la structure de Lewis.
5. Pourquoi dit-on que CH est un « radical  $\pi$  » ?
6. Lorsque l'on ionise CH, la longueur de la liaison demeure pratiquement inchangée (112 pm dans CH et 113 pm dans CH<sup>+</sup>). Expliquer ce résultat.

### Ex 8 : la molécule HF (\*\*)

On considère la molécule de fluorure d'hydrogène HF dont le diagramme d'OM est reproduit ci-dessous :



Energies des OA :

- Fluor :  $E(2s) = -40,1 \text{ eV}$  et  $E(2p) = -18,6 \text{ eV}$
- Hydrogène :  $E(1s) = -13,6 \text{ eV}$

- Justifier l'allure du diagramme d'interaction :  
Nature des OA combinées  
Nature des recouvrements ( $\sigma$  ou  $\pi$ )
- Associer à chaque OM sa surface d'isodensité. En déduire la nature des OM obtenues (liante, anti-liante, non-liante)

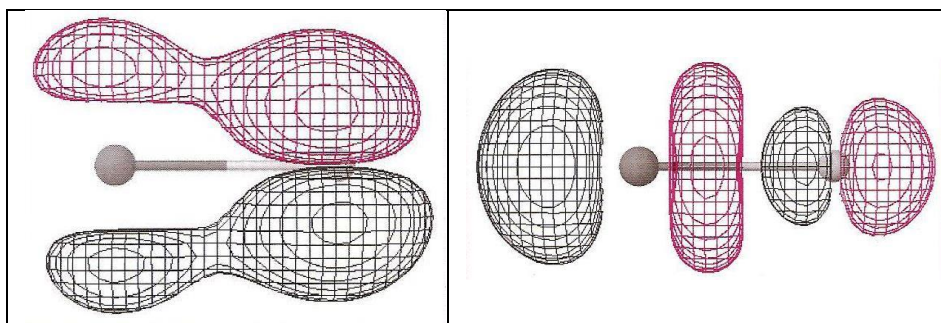
	A	B	C	D	E
Surface					
OM					

- Les OM **A** et **C** sont-elles polarisées ? Si oui, proposer une justification à partir du diagramme d'interaction. Est-ce cohérent avec vos connaissances sur la molécule de HF ?
- Comparer les descriptions quantique et de Lewis de la molécule de HF.

### Ex 9 : dihalogènes (\*\*)

- En admettant un diagramme non corrélé, représenter le diagramme des O.M. de BrF. Calculer l'ordre de liaison.

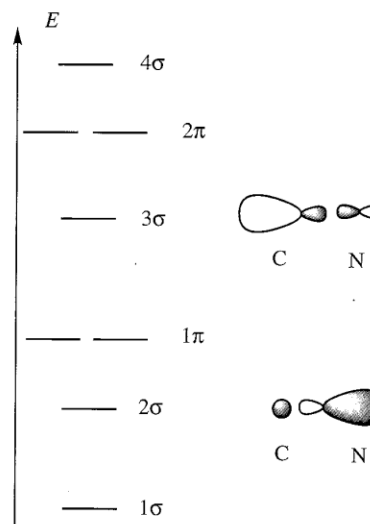
On donne les courbes d'isodensité de l'OM BV de BrF et de l'OM en position 4 par ordre d'énergie croissante. L'axe internucléaire est l'axe z.



- L'OM la plus basse vacante est-elle liante/antiliante, de symétrie  $\sigma/\pi$  ? Positionner les atomes Br et F.
- L'O.M. en position 4 est-elle liante/antiliante, de symétrie  $\sigma/\pi$  ? Peut-on confirmer que l'on a bien affaire à un diagramme non corrélé ?

### Ex 10 : l'ion cyanure et le monoxyde de carbone (\*\*)

On donne ci-dessous le diagramme des orbitales moléculaires du cyanure  $CN^-$ . Les descriptions des orbitales sont données pour  $2\sigma$  et  $3\sigma$ . Seules figurent les orbitales issues des OA de valence. On appelle z l'axe inter-nucléaire.



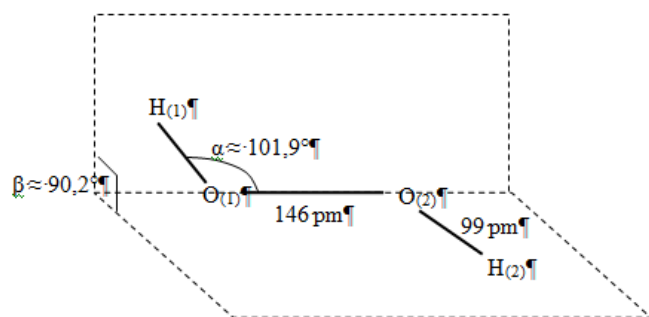
- En comparant les diagrammes d'orbitales moléculaires du dioxygène et de  $CN^-$ , commenter la position relative des orbitales moléculaires  $1\sigma$  et  $3\sigma$  de  $CN^-$ . Citer un cas de molécule diatomique homonucléaire dont le diagramme d'orbitales moléculaires est semblable à celui de  $CN^-$ .
- Donner le nom des orbitales atomiques utilisées dans la construction des O.M.  $4\sigma$ ,  $1\pi_x$  et  $1\pi_y$ .
- Ecrire l'expression de l'OM  $1\pi_x$  en fonction des deux O.A. qui la constituent (on introduira des coefficients  $c_1$  et  $c_2$  tels que  $0 < c_1 < c_2$ ).
- Donner une représentation schématique de  $1\pi_x$ .
- Commenter la forme de l'OM  $3\sigma$ .
- Donner la configuration électronique de l'état fondamental de  $CN^-$ .
- Donner la structure de Lewis de  $CN^-$ .

Les diagrammes d'orbitales moléculaires de  $CN^-$  et du monoxyde de carbone  $CO$  ont la même allure.

- L'ion  $CN^-$  et la molécule  $CO$  sont isoélectroniques. Donner la signification de ce terme.
- Déduire du diagramme la structure de Lewis du monoxyde de carbone.
- Expliquer pourquoi l'ionisation de  $CO$  (113 pm) en  $CO^+$  ne modifie pas notablement la longueur de liaison.
- En déduire le doublet non liant utile pour former une liaison de coordination et donc l'atome coordinateur dans  $CO$ .

### Ex 11 : géométrie du peroxyde d'hydrogène (\*\*)

La géométrie de la molécule  $H_2O_2$  en phase solide est illustrée ci-dessous :



1. Expliquer l'origine de la disposition des liaisons O(1)-H(1) et O(2)-H(2) situées dans 2 plans perpendiculaires. Pour cela, la création des liaisons O-H de la molécule  $H_2O_2$  sera envisagée selon un mécanisme d'interaction à deux électrons entre les OM les plus hautes en énergie occupées du dioxygène avec les OA occupées de l'hydrogène.
2. Justifier la valeur supérieure à  $90^\circ$  de l'angle  $\alpha$ .
3. Sachant que la distance entre les deux atomes d'oxygène est de 121 pm dans le dioxygène, proposer une explication de son évolution lors de la formation de la molécule  $H_2O_2$ .

### Ex 12 : construction du diagramme d'OM de l'éthyne (\*\*)

On considère l'éthyne de formule brute  $C_2H_2$ . C'est le plus simple des hydrocarbures avec une triple liaison.

1. Donner la formule de Lewis de l'éthyne ainsi que sa géométrie.

Les orbitales moléculaires invariantes par rotation d'un angle quelconque autour de l'axe Oz sont appelées orbitales moléculaires  $\sigma$ . Les autres orbitales moléculaires n'ayant pas cette propriété sont appelées orbitales moléculaires  $\pi$ .

La molécule d'éthyne est obtenue par la réunion de deux fragments CH étudiés dans l'exercice 7.

2. Donner les orbitales fragment permettant de construire les OM  $\sigma$ .
3. Même question pour les OM  $\pi$ .

On s'intéresse dans un premier temps à la construction des OM  $\pi$ .

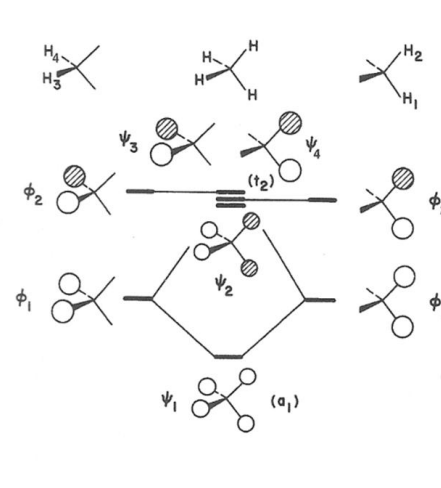
4. Analyser les recouvrements entre les orbitales de fragments à l'origine des OM  $\pi$ .
5. Représenter les OM  $\pi$  de l'éthyne.

On souhaite maintenant construire le diagramme complet. On ne tiendra compte que des OM liantes et non liantes de chaque fragment et on se limitera aux interactions des OM de fragment de même énergie.

6. Représenter le diagramme complet d'OM de l'éthyne. Représenter les OM de l'éthyne.
7. Faire le lien entre la formule de Lewis de l'éthyne et le diagramme de ses OM.

### Ex 13 : construction du diagramme d'OM de l'ion ammonium (\*\*)

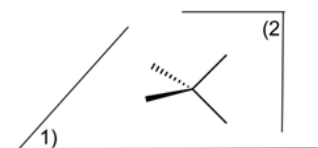
On considère l'édifice constitué par 4 atomes d'hydrogène disposés aux sommets d'un tétraèdre régulier. La fragmentation envisagée est indiquée sur le diagramme d'OM : les OM  $\psi_2, \psi_3$  et  $\psi_4$  sont dégénérées.



1. Qualifier chaque orbitale moléculaire au moyen d'un terme choisi parmi : liante, anti-liante et non liante.

On définit deux plans P1 et P2 :

- P1 contient les atomes H3 et H4,
- P2 contient les atomes H1 et H2.

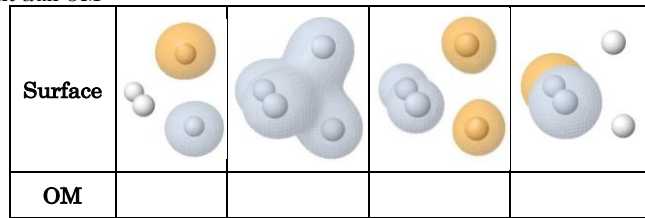


2. Compléter le tableau ci-dessous (à reproduire) par les lettres S ou A pour indiquer la symétrie ou l'antisymétrie des fragments  $\phi_1, \phi_1', \phi_2$  et  $\phi_2'$  par rapport aux plans P1 et P2 :

	$\phi_1$	$\phi_1'$	$\phi_2$	$\phi_2'$
P1				
P2				

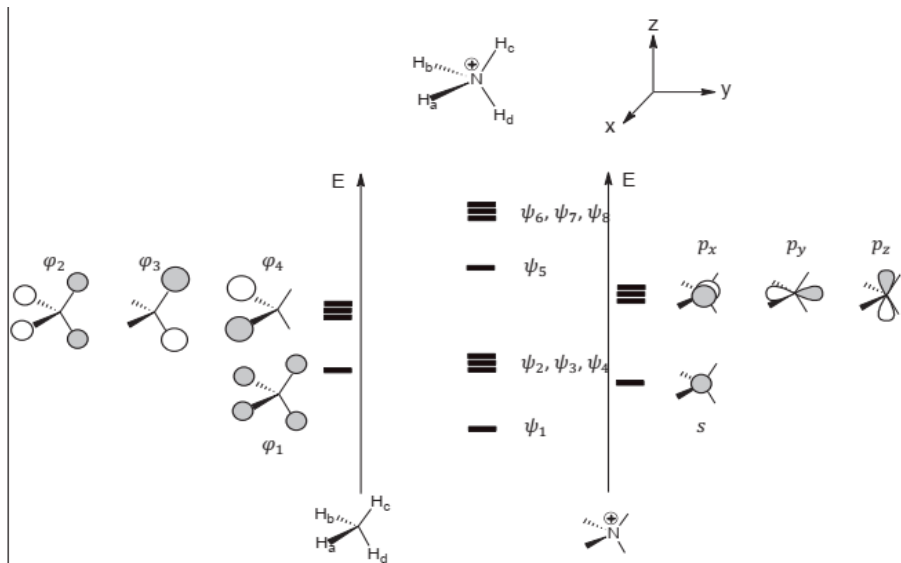
3. En déduire que les fragments  $\phi_1$  et  $\phi_1'$  peuvent interagir. Que peut-on dire des fragments  $\phi_2$  et  $\phi_2'$  ?

À l'aide du logiciel Orbimol, on obtient les représentations des surfaces d'isodensité correspondant aux OM :



4. Associer les surfaces d'isodensité proposées par le logiciel et les représentations conventionnelles du diagramme d'orbitales moléculaires.

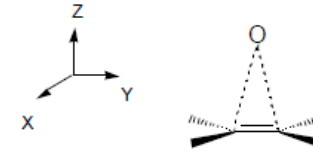
On souhaite construire le diagramme d'OM de l'ion ammonium  $NH_4^+$  en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène (fragment  $H_4$  tétraédrique précédemment étudié) ; le second est l'atome d'azote central.



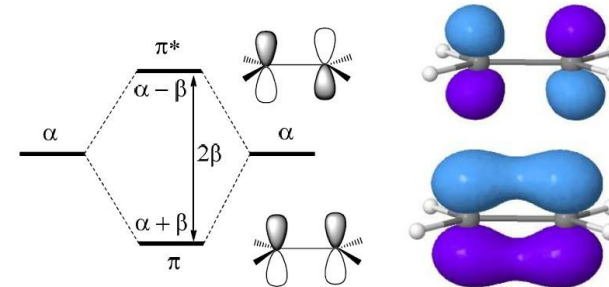
- Analyser les symétries des 8 orbitales de fragment par rapport aux plans P1 et P2. Présenter les résultats sous forme d'un tableau.
- Justifier que les orbitales  $\varphi_1$  et  $p_y$  ne peuvent pas interagir. Même question avec les orbitales  $\varphi_2$  et  $s$ .
- Déduire des questions précédentes que la construction du diagramme d'orbitales moléculaires se résume à un problème de quatre interactions à deux orbitales de fragment. Pour chacune de ces interactions, préciser les orbitales de fragment en interaction.
- Représenter les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_4$ . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.
- Préciser quelles sont les orbitales peuplées parmi les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_8$ . Montrer que ce résultat est en accord avec la présence des quatre liaisons simples  $N-H$  qui apparaissent dans le schéma de Lewis de l'ion ammonium.

### Ex 14 : construction du diagramme d'OM de l'oxyrane (\*\*)

Il est envisagé ici de construire les orbitales frontalières de cet époxyde par interaction des orbitales frontalières de deux fragments : l'éthène et l'oxygène représentés ci-dessous :



On donne les orbitales frontalières du fragment éthène :



Pour l'oxygène, on ne retiendra que les OA 2p, l'OA 2s étant d'énergie trop basse. Pour faciliter la construction du diagramme d'interaction orbitale, on suppose que le centre de l'atome d'oxygène se situe à la verticale du milieu de la liaison C=C.

Par ailleurs, on supposera au niveau des énergies que les OA 2p de l'oxygène sont au niveau d'énergie noté  $\alpha$  dans le diagramme ci-dessus.

- Faire l'analyse des symétries des orbitales de fragments et indiquer les interactions possibles.
- Dessiner les cinq OM obtenues (par combinaison symétrique et/ou antisymétrique) des fragments de départ ?
- Placer les électrons dans les OM. Identifier les orbitales frontalières de l'oxyrane et commenter leur allure.