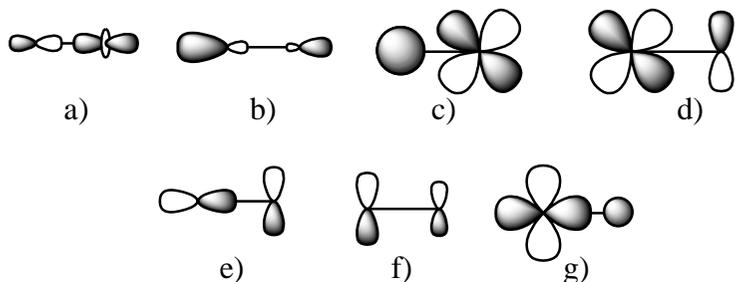


Ex 0 : Nature des interactions

Donner la nature des interactions entre les 2 orbitales dans les 7 cas ci-dessous. Vous choisirez entre les réponses suivantes :

- Pas d'interaction
- σ liant
- σ antiliant
- π liant
- π antiliant
- non liant



Ex 1 : diatomiques homonucléaires de la deuxième période : on donne les diagrammes d'OM pour les molécules de type A_2 de la deuxième période. On nomme z l'axe internucléaire.

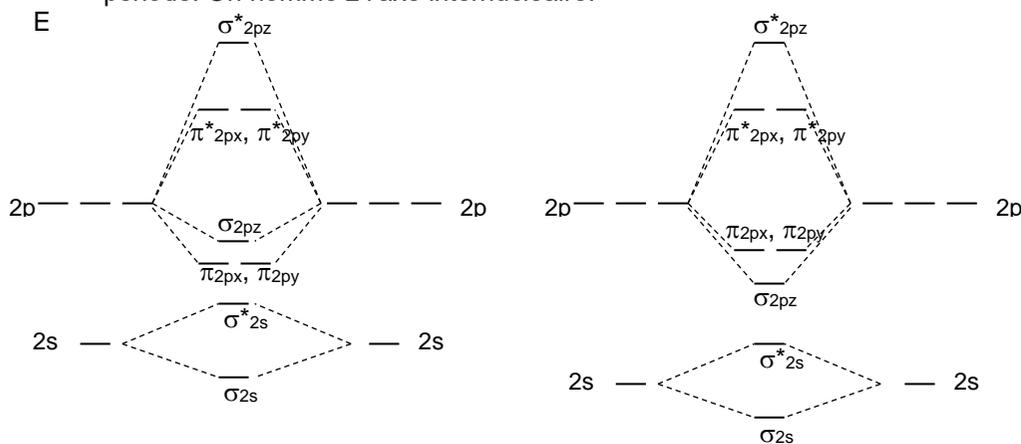


Diagramme pour les molécules X_2 , $X=Li$ à N

Diagramme pour les molécules X_2 , $X=O, F, Ne$

1. Parmi les molécules A_2 de la deuxième période, dire lesquelles sont diamagnétiques et lesquelles sont paramagnétiques ; prévoir les molécules homonucléaires ne pouvant pas exister ; Calculer les indices de liaison.
2. On mesure les distances d'équilibre (R_e en pm) et les énergies de dissociation (D en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des molécules A_2 suivantes ; Commenter les résultats.

	Li_2	Be_2	B_2	C_2	N_2	O_2	F_2	Ne_2
R_e	267	-	159	124	110	121	142	-
D	100	-	288	585	940	493	155	-

(- : non mesurables) .

Ex 2 : autour du dioxygène On mesure les distances d'équilibre suivantes (en pm) ; Interpréter les résultats :

O_2^+	O_2	O_2^-	O_2^{2-}
112	121	126	149

Ex 3 : Monoxyde d'azote.

1. Après avoir décompté les électrons de cette molécule, la molécule NO est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?
2. Faut-il arracher ou ajouter un électron pour renforcer la liaison NO ? Justifier.
3. En utilisant un diagramme d'énergie du type du diazote (voir en ex 1), calculer l'indice de liaison de NO. Comparer les distances d'équilibre et énergie de dissociation avec celles de N_2 et de O_2 (voir ex 1).

Ex 4 : Potentiels d'ionisation

- 1) Expliquez pourquoi le PI de F_2 (15.7 eV) est plus faible que celui de F (17.4 eV)
- 2) Le PI de N_2 est-il plus fort ou plus faible que celui de N ?
- 3) Le PI de O_2 est-il plus fort ou plus faible que celui de O ? (cf les documents 2 et 3 fournis dans le TD chap A-1)

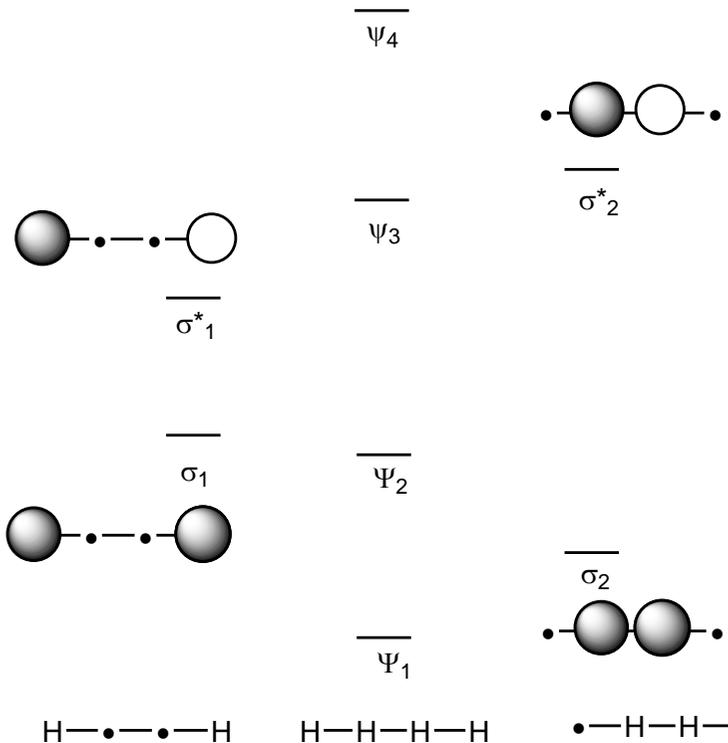
Ex 5 : Méthode des fragments : A propos de molécules H₄.

On envisage 2 molécules H₄, l'une linéaire, l'autre de géométrie plan carré. L'une est paramagnétique, l'autre est diamagnétique.

1- cas de la molécule linéaire :

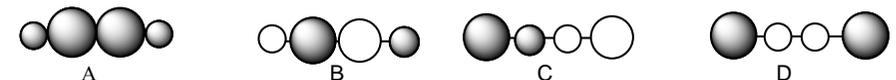
On envisage les 2 fragments H₂, l'un allongé qui correspond au 2 H extrémaux, l'autre fragment correspondant aux H centraux.

On obtient le diagramme ci-après :



- a) pourquoi les OM σ_1 et σ_2 des 2 fragments n'ont pas même énergie ? Justifier la plus grande stabilité de σ_2 .
 Même question pour les OM σ^*_1 et σ^*_2 et justifier la plus grande stabilité de σ^*_1 .

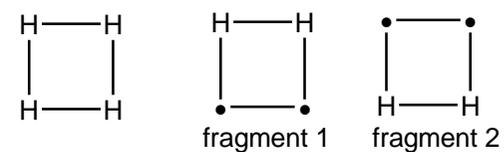
b) les OM de H₄ sont représentées ci-dessous. Classifier les par ordre d'énergie croissant. Associer chaque lettre d'OM à ψ_1, ψ_2, ψ_3 et ψ_4 .



- c) Associer à chaque OM de H₄ les OM des fragments dont elle est combinaison linéaire.
 d) Expliquer alors la différence entre les tailles des lobes des OM de H₄.
 e) La molécule de H₄ linéaire est-elle dia ou para-magnétique ?

2- cas de la molécule H₄ plan carré

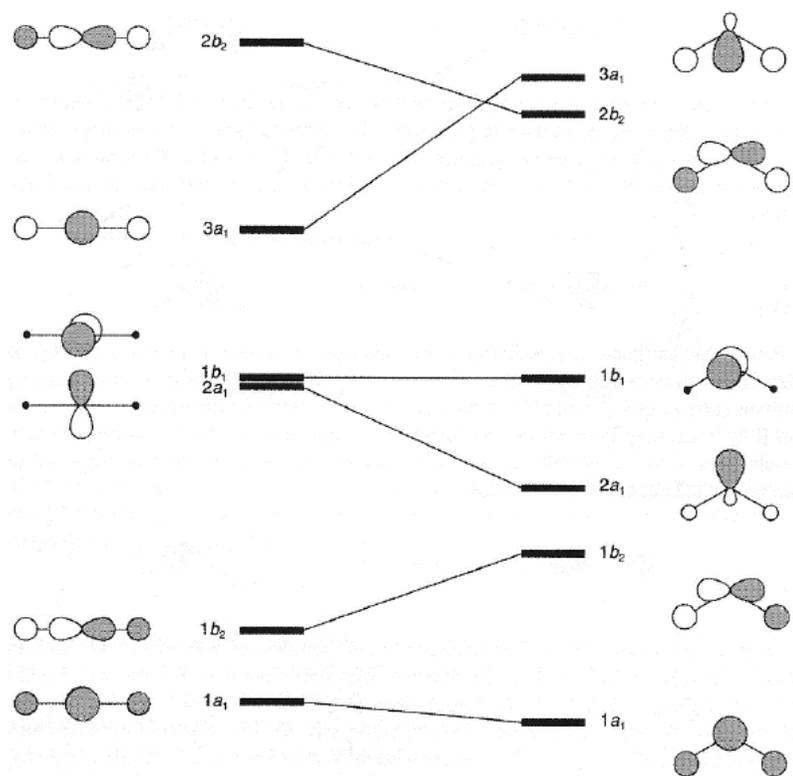
On envisage les 2 fragments H₂ de même taille.



- a- On considère donc les OM σ et σ^* de H₂ pour chaque fragment. Du point de vue du recouvrement quelles sont les interactions entre les OM de chaque fragment.
 b) Donner le diagramme orbitalaire, en considérant 2 interactions entre 2 OM fragment. Pourquoi 2 OM de H₄ sont-elles dégénérées ?
 c) La molécule de H₄ plan carré est-elle dia ou para-magnétique ?

Ex 6 : diagramme de Walsh

Le diagramme de corrélation (ou diagramme de Walsh) permet de suivre l'évolution des niveaux d'énergie des OM en fonction d'une déformation géométrique. Le diagramme de Walsh de l'eau est reproduit ci-après lors d'une déformation angulaire (angle HOH) faisant passer la molécule d'eau d'une géométrie linéaire à une géométrie coudée.



- Identifier les orbitales liantes, non-liantes et anti-liantes.
- Expliquer l'évolution énergétique des orbitales 1b₂ et 2b₂.

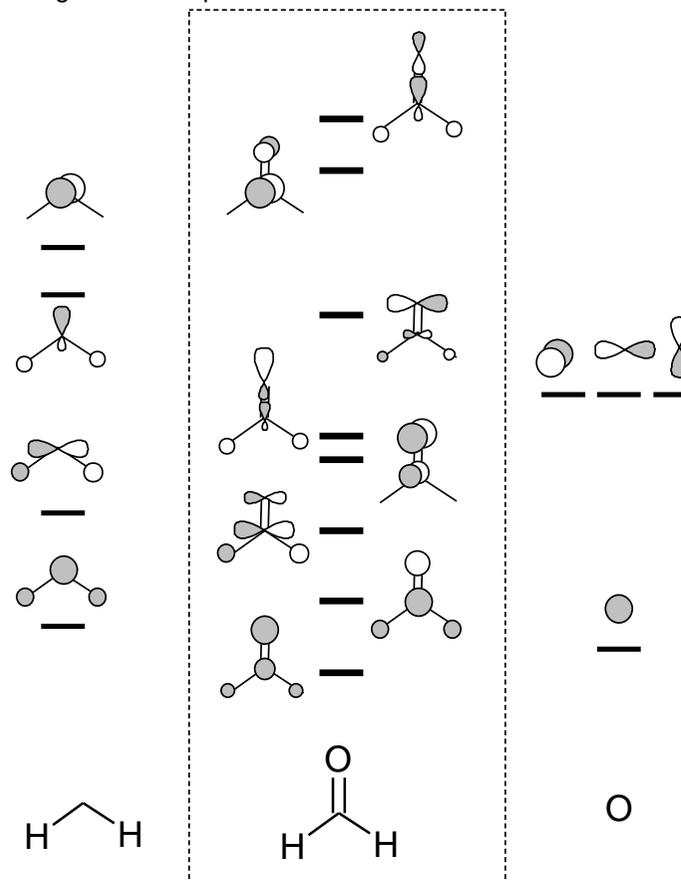
Ken'ichi Fukui (prix Nobel de chimie en 1981) a proposé que suivre l'évolution énergétique de l'OM la plus haute occupée était un critère suffisant pour discuter de la stabilité de la géométrie d'une molécule.

- A partir du diagramme précédent, prévoir la géométrie des édifices BeH₂, BH₂⁺, BH₂⁻, CH₂, H₂O. Ces résultats diffèrent-ils des prévisions du modèle VSEPR ?

Ex 7 : le méthanal

Les OM du méthanal ont été obtenues par la méthode des fragments, en considérant les fragments CH₂ et O.

Le diagramme est présenté ci-dessous :

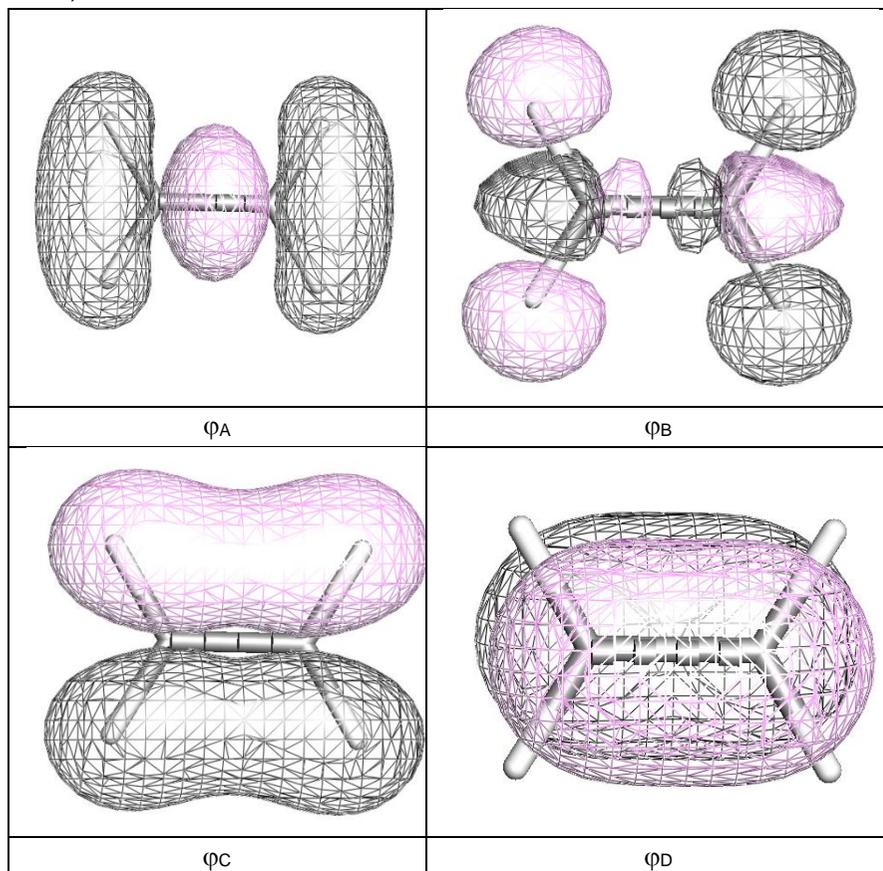


- Identifier les OM des fragments dont est issue chaque OM du méthanal.
- Identifier le type d'OM obtenu : σ , σ^* , π , π^* .
- Donner la configuration électronique de la molécule de méthanal. La molécule est-elle dia ou paramagnétique ?
- Le modèle de Lewis est-il cohérent avec le modèle quantique ?

Exercice 8 :

On étudie l'éthène.

- 1) Proposer une décomposition, différente du cours, en 2 fragments dont les orbitales ont été fournies dans le cours et/ou le TD.
- 2) On donne les 4 OM suivantes :



Retrouver la décomposition en CLOA. En déduire les orbitales fragments dont elles sont issues.

- 3) Donner leur caractère sigma, pi, liant, anti-liant, non liant, pour la liaison CC et les liaisons CH.

- 4) Les classer par ordre d'énergie croissante.