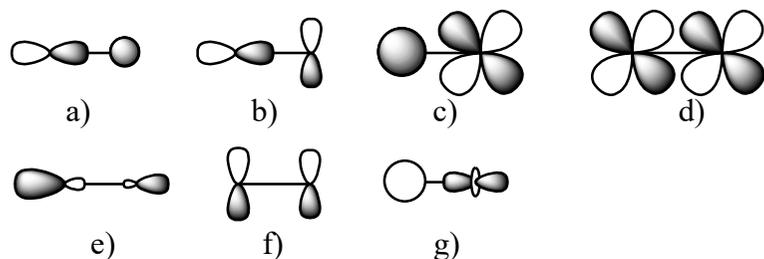


Ex 0 : Nature des interactions

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.

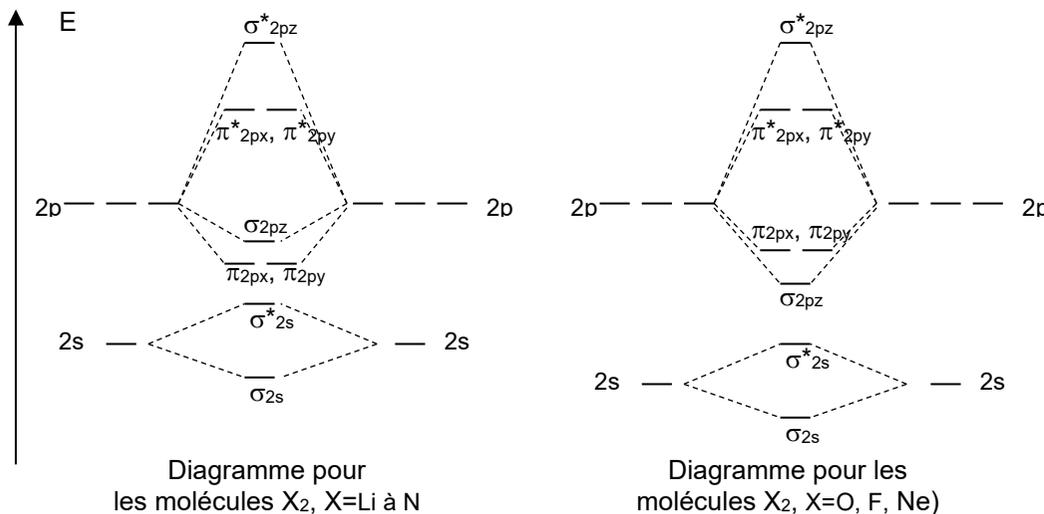


Diagramme pour les molécules X_2 , X=Li à N

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	-

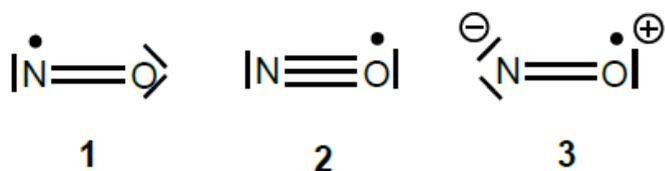
(- : non mesurables) .

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. Le diagramme d'OM de NO est du type du diazote (voir en ex 1). Donner la configuration électronique du monoxyde d'azote.
3. Faut-il arracher ou ajouter un électron pour renforcer la liaison NO ? Justifier.
4. Calculer l'indice de liaison de NO. Comparer les distances d'équilibre et énergie de dissociation avec celles de N₂ et de O₂ (voir ex 1).
5. Nommer l'orbitale où se trouve l'électron célibataire. Dessiner la en tenant compte de la dissymétrie de la molécule. Sur quel atome, l'électron célibataire a-t-il une plus grande probabilité de se trouver ?
6. Parmi les formules de Lewis suivante, laquelle est la forme mésomère de plus fort poids ? Justifier.



7. Cette forme mésomère est-elle compatible avec les interprétations orbitales (question 4 et 5) ?

Ex 4 : Potentiels d'ionisation

- 1) Expliquez pourquoi le PI de F₂ (15.7 eV) est plus faible que celui de F (17.4 eV)
- 2) Le PI de N₂ est-il plus fort ou plus faible que celui de N ?
- 3) Le PI de O₂ 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 H₃.

1- H₃ linéaire :

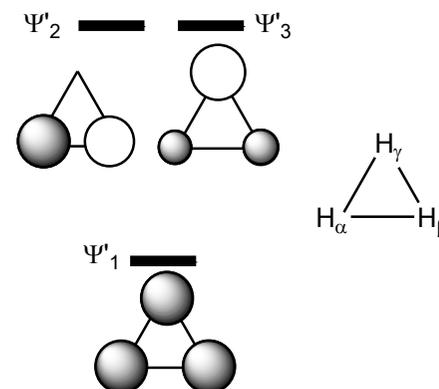
On considère la molécule H₃ linéaire H_a-H_b-H_c. On décompose cette molécule en 2 fragments : l'un H_a-H_c et l'autre l'atome d'hydrogène central H_b.

- a) Construire le diagramme d'OM du fragment H_a-H_c, en donnant qualitativement l'allure des OM.
- b) Quelle(s) orbitale(s) est (sont) à considérer pour l'atome d'hydrogène central H_b ?
- c) Quelles orbitales des 2 fragments ont une interaction du point de vue du recouvrement ?
- d) Construire le diagramme d'OM de H₃ par la méthode des fragments.
- e) Donner le caractère liant, antiliant ou non-liant des OM ainsi trouvée ?
- f) L'ordre énergétique des OM trouvés vous paraît-il cohérent ?
- g) donner la configuration électronique de H₃ linéaire.

2- H₃ triangulaire :

On considère la molécule H₃ triangulaire. La décomposition en 2 fragments est la suivante : 1 molécule de H₂ (H_α-H_β) constituant la base du triangle et l'atome d'hydrogène au sommet H_γ.

On trouve le diagramme d'OM suivant :



- a) On observe 2 orbitales dégénérées. Pouvez-vous interpréter cela grâce à l'allure des OM ?
- b) donner les orbitales fragments dont sont issues chaque OM de H₃
- c) donner la configuration électronique de H₃ triangulaire.
- d) H₃ préfère-t-il perdre ou gagner un électron, pourquoi ?

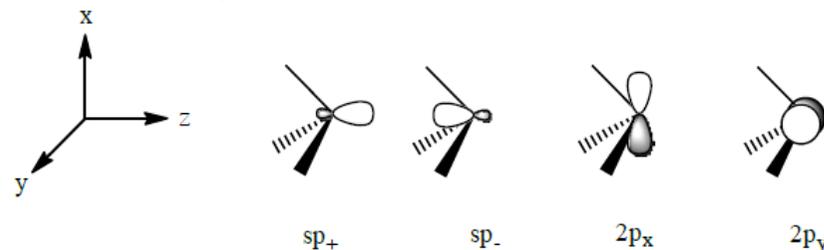
Ex 6 : NH₃ (Merci à un collègue normalien lyonnais)

La molécule d'ammoniac a pour formule brute NH₃. On se propose d'établir son diagramme d'OM à l'aide de la méthode des fragments.

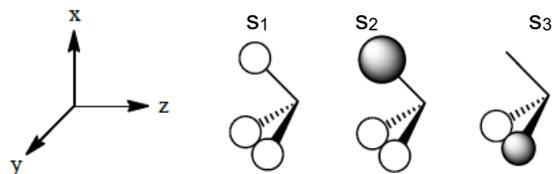
1. Donner la configuration électronique des atomes H (Z = 1) et N (Z = 7).
2. Quelles sont les OA à prendre en compte pour former les OM de la molécule d'ammoniac.
3. Combien d'OM présentera le diagramme d'OM de NH₃.

On considère d'une part le fragment azote et d'autre part le fragment H₃ constitué des trois atomes d'hydrogène de la molécule.

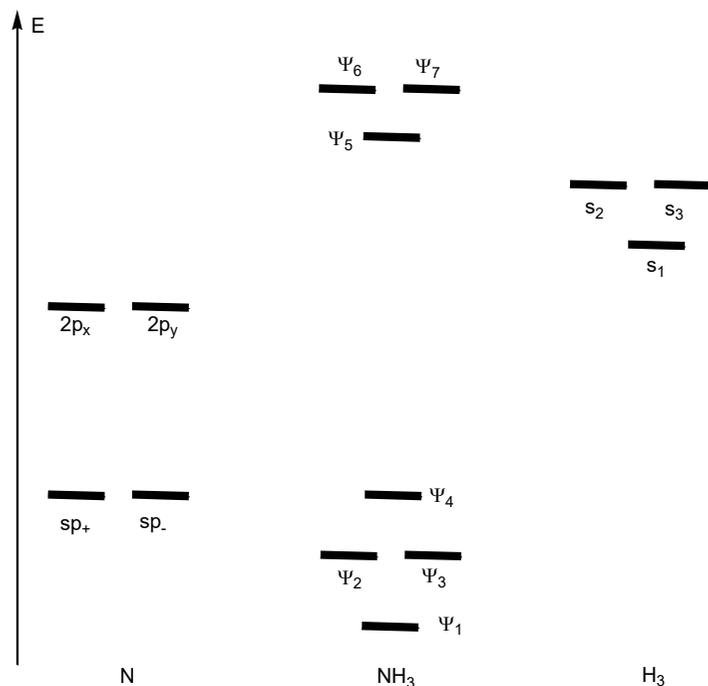
Les orbitales du fragment azote à prendre en compte sont :



Les orbitales de fragments H₃ à prendre en compte sont :

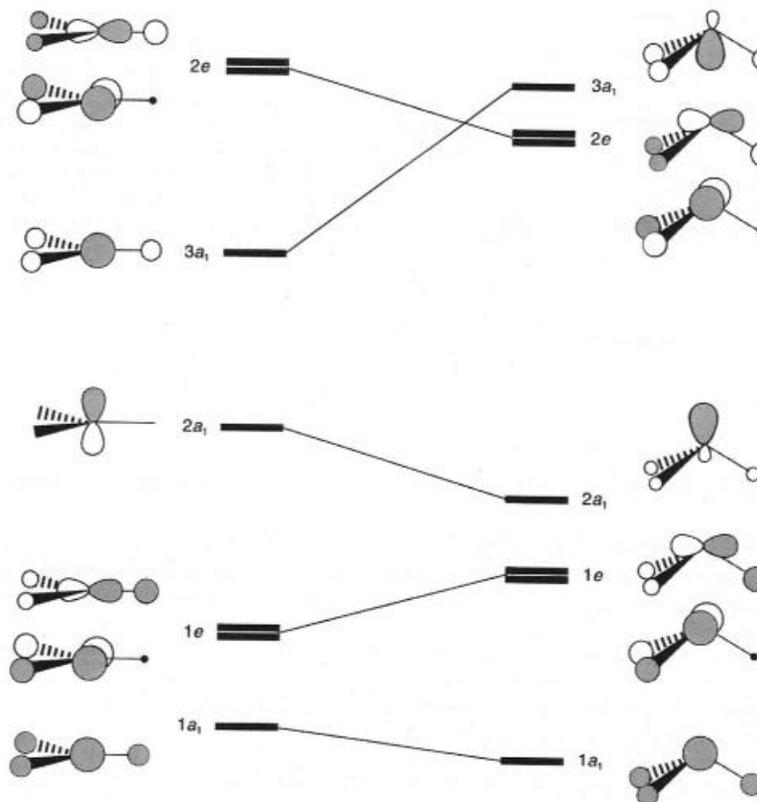


4. A partir de quelles OA sont formées les orbitales hybrides sp⁺ et sp⁻ ?
5. Justifier que les orbitales de fragments 2p_y et 2p_x sont dégénérées.
6. Déterminer les interactions possibles entre les orbitales des deux fragments et les OM obtenues (préciser les OM liantes, anti-liantes et non-liantes).
7. Compléter le diagramme d'orbitales moléculaires suivant en donnant la représentation schématique des OM.
8. Procéder au remplissage et comparer à la formule de Lewis de l'ammoniac.



Ex 7 : 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 AH₃ est reproduit ci-après lors d'une déformation angulaire passant d'une structure triangulaire plane à la forme pyramidale.



- a) Identifier les orbitales liantes, non-liantes et anti-liantes.
- b) Expliquer l'évolution énergétique des orbitales 1a₁ et 2a₁, 2e.

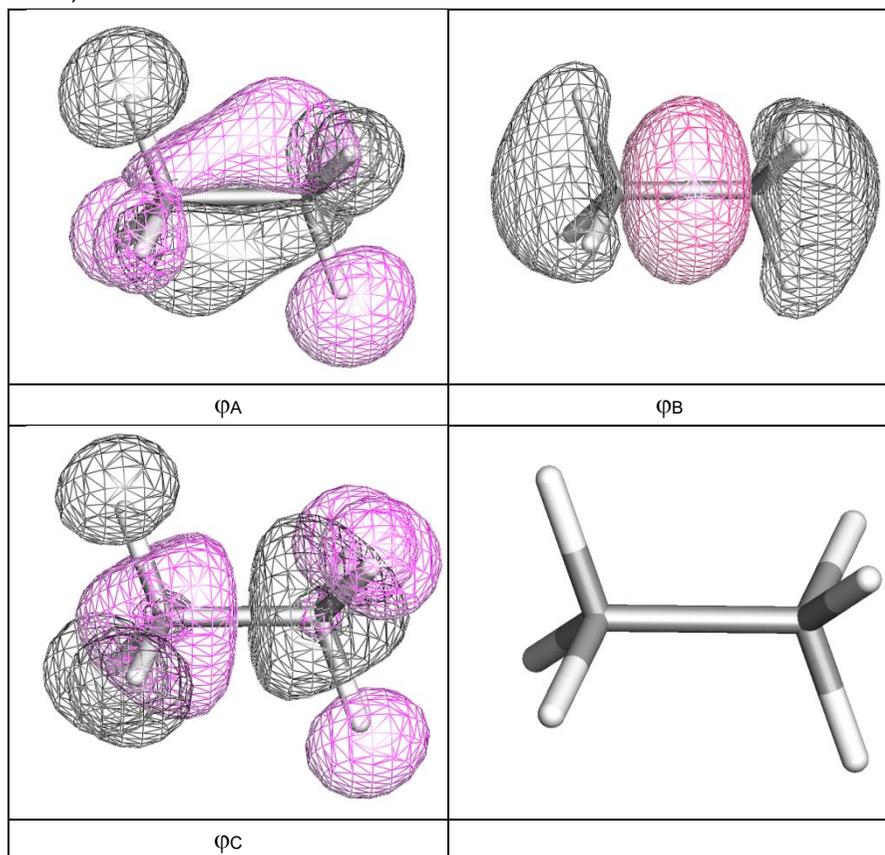
Ken'ichi Fukui (prix Nobel de chimie en 1981) a proposé que suivre l'évolution énergétique de l'OM la plus haute occupée était un critère suffisant pour discuter de la stabilité de la géométrie d'une molécule.

- c) A partir du diagramme précédent, prévoir la géométrie des édifices BH_3 , NH_3 , CH_3^+ et CH_3^- . Ces résultats diffèrent-ils des prévisions du modèle VSEPR ?

Ex 8 :

On étudie l'éthane.

- 1) Proposer une décomposition en 2 fragments dont les orbitales ont été fournies dans le cours et/ou le TD.
- 2) On donne les 3 OM suivantes :



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

- 3) Les classer par ordre d'énergie croissante.
- 4) Trouver les orbitales fragments dont elles sont issues.