

# Exercices

## Orbitales moléculaires

### Cours

#### Approximations fondamentales

1. Rappeler succinctement les approximations fondamentales mises en place pour obtenir les orbitales moléculaires et les énergies correspondantes dans une molécule. Rappeler également en quoi consiste la méthode CLOA.

#### Conditions d'interaction de deux OA

2. Expliquer et illustrer la notion de recouvrement de deux orbitales atomiques.
3. Rappeler les conditions d'interaction de deux OA.

#### Dihydrogène H<sub>2</sub>

4. Quelles OA faut-il prendre en compte pour construire le diagramme d'OM de H<sub>2</sub> ?
5. Etablir l'expression de l'OM liante  $\Psi_+$  et de l'OM antiliante  $\Psi_-$  et les représenter.
6. Représenter le diagramme d'OM de H<sub>2</sub>. Indiquer le remplissage électronique, la configuration électronique fondamentale, l'indice de liaison. Cette molécule est-elle paramagnétique ou diamagnétique ?

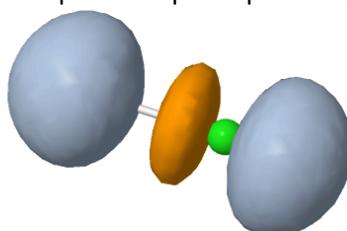
#### Difluor

7. En raisonnant sur la symétrie des OA, indiquer quelles sont les interactions présentes entre OA.
8. Sachant que l'écart énergétique entre les OA 2s et 2p est important pour l'oxygène et le fluor, quelles interactions peut-on négliger ?
9. Construire le diagramme d'OM de F<sub>2</sub>. Indiquer le remplissage électronique, la configuration électronique fondamentale, l'indice de liaison. Cette molécule est-elle paramagnétique ou diamagnétique ? Commenter.
10. B<sub>2</sub> est paramagnétique. Le diagramme non corrélé (même allure que F<sub>2</sub>) convient-il ? Expliquer.

### Exercice n° 1 : Diagrammes d'OM de l'acide chlorhydrique

On cherche à établir le diagramme d'orbitales moléculaires du chlorure d'hydrogène sachant que l'énergie de l'orbitale atomique 1s de l'hydrogène est -13,6 eV et que pour le chlore, on ne prend en compte que les orbitales atomiques 3p d'énergie -13,0 eV. L'énergie de l'OA 3s du chlore est beaucoup plus basse (-29,1 eV).

1. Quelles sont les interactions possibles entre ces OA et lesquelles sont nulles ?
2. En déduire l'allure du diagramme d'OM et son remplissage électronique.
3. Donner l'indice de liaison et indiquer si le résultat est en accord avec la théorie de Lewis.
4. Reconnaître l'OM ci-dessous (le chlore est représenté par la petite boule verte).



## Exercice n° 2 : L'ion cyanure $\text{CN}^-$

### Propriétés atomiques

1. Rappeler la configuration électronique de l'atome de carbone ( $Z = 6$ ) dans son état fondamental.
2. Comparer l'électronégativité de l'atome de carbone à celle de l'atome d'azote. Quelle est la conséquence sur les énergies des OA de valence ?

### Schémas de Lewis

3. Proposer le(s) schéma(s) de Lewis de l'ion cyanure.

### Diagramme d'orbitales moléculaires

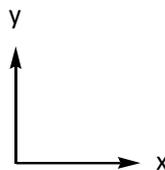
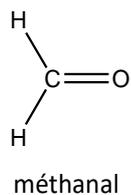
4. Dans le cas de  $\text{O}_2$  et  $\text{F}_2$ , rappeler succinctement l'allure du diagramme énergétique des OM, en précisant le nom de chaque OM. Quelles interactions sont négligées dans ce type de diagramme ? Indiquer le remplissage électronique dans le cas de  $\text{F}_2$ , déterminer l'indice de liaison et le spin de cette molécule. Commenter.
5. Dans la molécule de diazote, ces interactions ne peuvent pas être négligées, en conséquence l'ordre énergétique est similaire à celui de  $\text{O}_2$  et  $\text{F}_2$  à l'exception des niveaux  $2\sigma_g$  et  $\pi_u$  qui sont inversés. Justifier.
6. Proposer, en justifiant, un diagramme d'orbitales moléculaires pour l'ion cyanure. Nommer les OM en lien avec leur propriété de symétrie par rapport à l'axe internucléaire.
7. Proposer une représentation pour chaque OM excepté les OM  $2\sigma$  et  $3\sigma$ .
8. Les OM  $2\sigma$  et  $3\sigma$  sont représentées ci-dessous. Expliquer qualitativement leur allure (les plus motivés peuvent tenter une reconstruction).



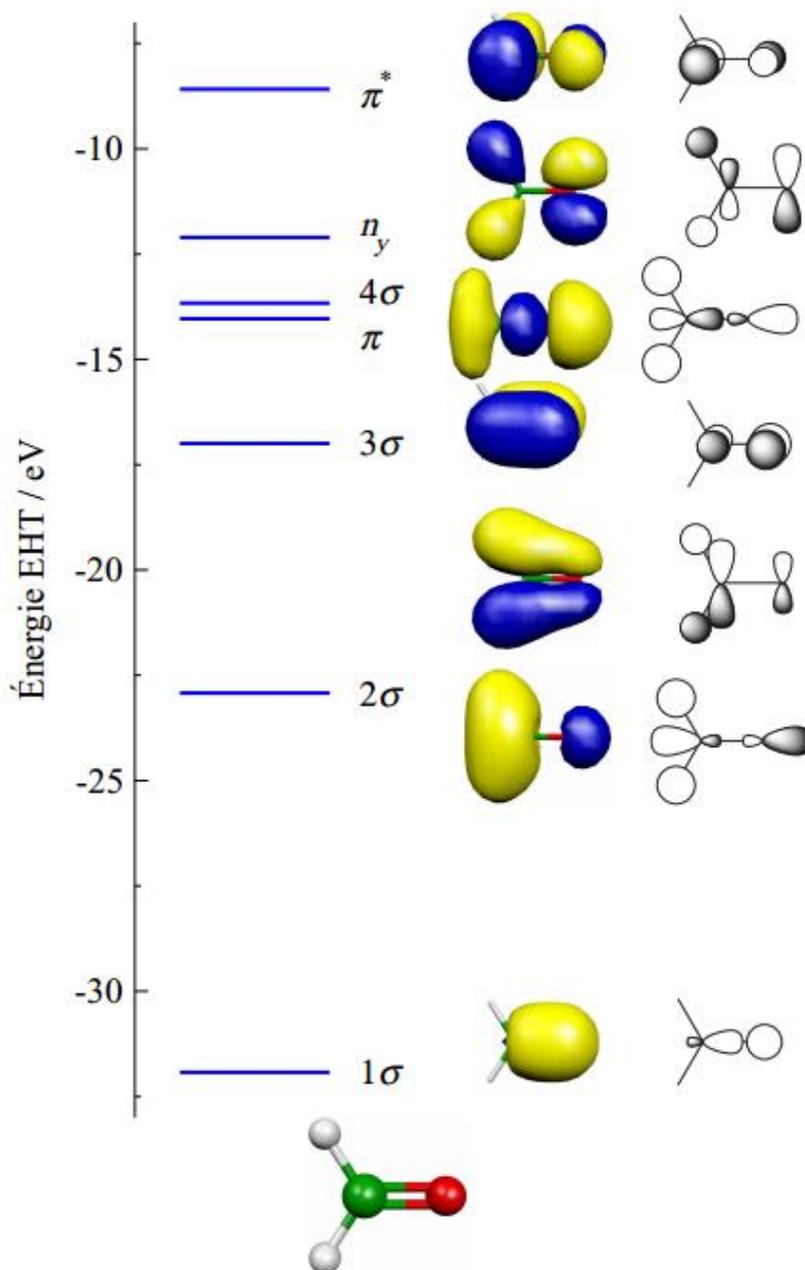
9. Déterminer la configuration électronique fondamentale, l'indice de liaison et le spin de l'ion cyanure. Commenter.

### Exercice n° 3 : OM du méthanal

On s'intéresse au diagramme d'OM du méthanal.



1. Pour toutes les OM, indiquer quelles sont les OA de départ qui ont permis de les construire.
2. Indiquer la configuration électronique fondamentale du méthanal.
3. Les deux états excités les plus importants chimiquement ( $n\pi^*$  et  $\pi\pi^*$ ) correspondent respectivement aux excitations  $n_y \rightarrow \pi^*$  et  $\pi \rightarrow \pi^*$ . Comment évoluent les longueurs de liaison lorsqu'on effectue l'une ou l'autre de ces excitations ?



## Exercice n° 4 : Diagramme d'OM de CH<sub>4</sub> hypothétique plan carré

### ➤ Le fragment H<sub>4</sub> plan carré

Le diagramme d'OM de l'entité H<sub>4</sub> plan carré est obtenu par interaction entre les OM de deux fragments H<sub>2</sub>.



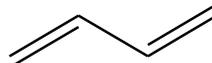
1. Choisir deux fragments qui vous permettront de construire les OM de H<sub>4</sub> plan carré.
2. Rappeler la forme des OM de chacun des fragments.
3. En déduire le diagramme d'OM de H<sub>4</sub> plan carré. Des calcul de chimie quantique indiquent que les énergies des OM : - 16,6 eV ; - 13,6 eV (deux OM dégénérées) ; - 9,6 eV.
4. Préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chacun des OM de H<sub>4</sub> plan carré. Préciser également le nombre et la localisation des surfaces nodales.

### ➤ OM de CH<sub>4</sub> plan carré

5. Pour le carbone, les OA à considérer ont pour énergie - 19,4 eV et - 10,7 eV. Quelles sont ces OA ?
6. Après avoir analysé la symétrie des orbitales considérées pour le fragment H<sub>4</sub> et le carbone par rapport aux plans xy, xz et yz, dresser le bilan des interactions entre les OM.
7. En déduire le diagramme d'OM de l'entité CH<sub>4</sub> plan carré (des calculs de chimie quantique montrent que toutes les OM antiliantes ont une énergie supérieure à -9,6 eV). Préciser la forme de ces OM et la répartition des électrons dans ces OM. Préciser la nature liante, non liante, antiliante de chaque OM.
8. Le spectre photoélectronique du méthane (tétraédrique) indique seulement deux bandes à 12,7 et 23,0 eV. Proposer une modification du diagramme d'OM du méthane plan carré permettant d'interpréter ce résultat.
9. Les liaisons C - H sont-elles équivalentes ? Et les OM qui les décrivent ?

## Question ouverte : Système π du butadiène

En vous appuyant sur la construction de H<sub>4</sub> linéaire, retrouver les OM du système π du butadiène obtenues dans le cadre de la méthode CLOA



butadiène