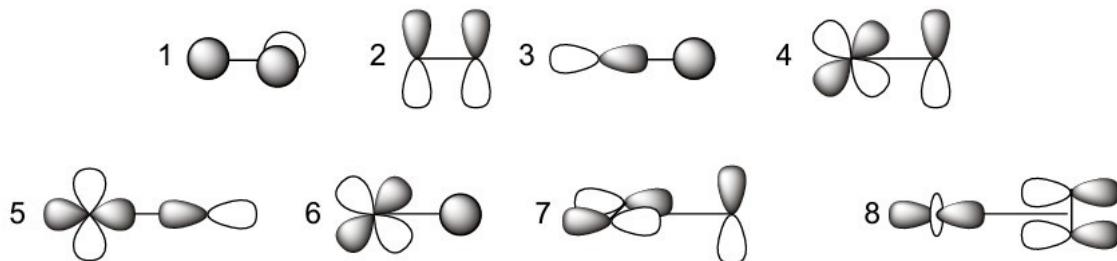


## TD Constitution de la matière : modélisation quantique et réactivité : orbitales moléculaires

### Applications Directes Du Cours

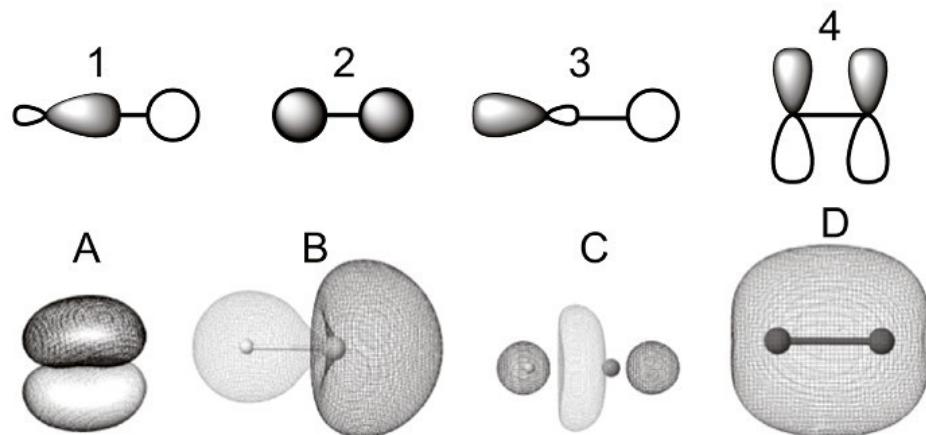
#### Ex 1.

Indiquer, pour les cas suivants, si le recouvrement des orbitales est nul ou non nul et indiquer la nature du recouvrement,  $\sigma$  ou  $\pi$  (sauf pour la 8).



#### Ex 2.

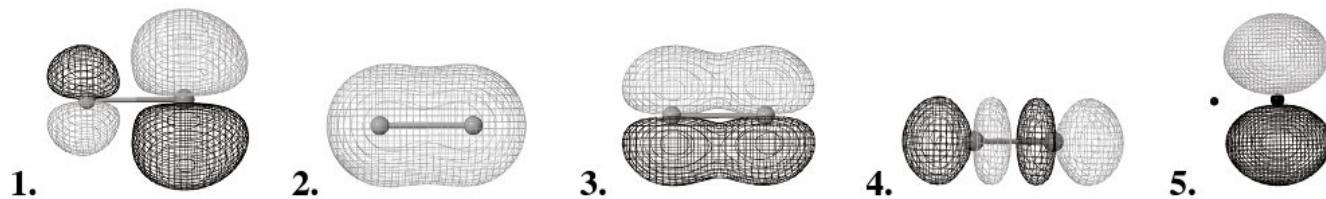
Attribuer aux représentations conventionnelles les surfaces d'isodensité correspondantes.



#### Ex 3.

On donne les surfaces d'isodensité en trois dimensions d'OM de plusieurs molécules.

Indiquer, en le justifiant, si elles sont liantes, non liantes ou antiliantes. Dans le cas où l'OM est liante ou antiliante, préciser s'il s'agit d'une OM de type  $\sigma$  ou  $\pi$ . Donner la représentation conventionnelle associée.



#### Ex 4.

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

$$\Psi_1 = 0,877(1s_{He}) + 0,202(1s_H) \quad \Psi_2 = 0,798(1s_{He}) - 1,168(1s_H)$$

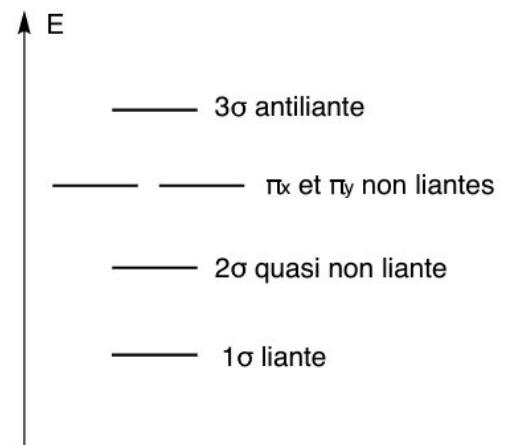
1. Représenter le diagramme d'OM de l'ion HeH<sup>+</sup> et effectuer le remplissage électronique.
2. Ces OM sont-elles liantes ou antiliantes ? Comparer les énergies de ces OM aux énergies des OA, et justifier qualitativement les valeurs des coefficients.
3. Déterminer l'indice de liaison de l'ion HeH<sup>+</sup>. Commenter.
4. Donner la configuration électronique de l'ion HeH<sup>-</sup>. Peut-il exister ?

Données : E(1s<sub>H</sub>) = -13,6 eV et E(1s<sub>He</sub>) = -24,6 eV

#### Ex 5.

Pour les molécules OH<sup>-</sup>, LiH et NH, le diagramme d'OM a l'allure ci-contre.

1. Donner la formule de Lewis de OH<sup>-</sup>, LiH et NH.
2. Réaliser le remplissage électronique du diagramme pour chacune des trois molécules.
3. Dans chaque cas, le diagramme d'OM est-il cohérent avec la formule de Lewis ?



## S'entraîner

### Ex 1.

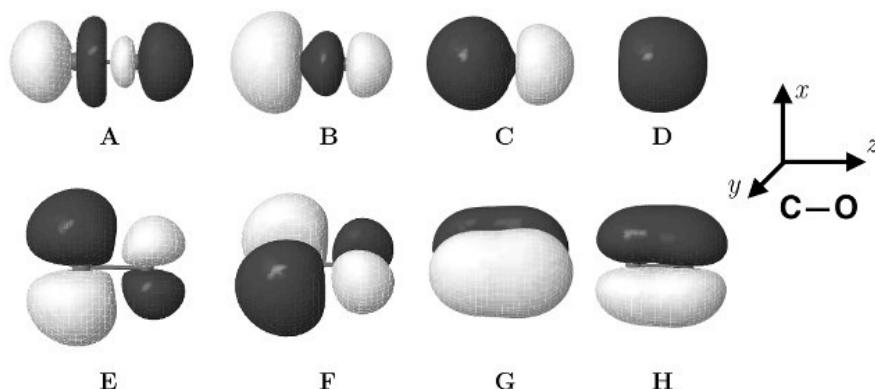
Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz incolore et inodore, particulièrement connu pour être très toxique par inhalation à haute concentration. Afin d'étudier ses propriétés, nous nous intéressons à sa structure électronique et à la construction de ses orbitales moléculaires.

1. Proposer trois formules mésomères pertinentes pour le monoxyde de carbone. Indiquer celle qui est la plus représentative. Justifier.
2. Préciser quelles orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène sont impliquées dans la liaison. Justifier brièvement la réponse et représenter ces orbitales.
3. Décrire l'évolution de l'électronégativité sur la deuxième ligne de la classification périodique. En déduire les énergies relatives des orbitales atomiques du carbone et de l'oxygène.

Les énergies des orbitales moléculaires du monoxyde de carbone sont données dans le tableau ci-contre. Les orbitales  $\sigma$  sont notées  $i\sigma$  où  $i$  est le numéro de l'orbitale, et les orbitales  $\pi$  sont notées  $\pi_j$  avec  $j$  désignant les axes  $x$  ou  $y$  du repère.

La figure ci-dessous indique la forme des OM de valence du monoxyde de carbone, obtenues par calcul numérique. Pour chaque orbitale, le carbone est positionné à gauche et l'oxygène à droite.

Orbitales	Énergie /eV
$4\sigma$	5,369
$\pi_x^*$ et $\pi_y^*$	1,227
$3\sigma$	-13,120
$\pi_x$ et $\pi_y$	-16,902
$2\sigma$	-22,096
$1\sigma$	-42,417

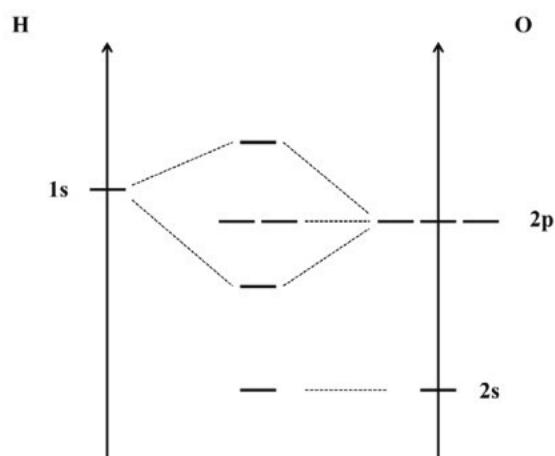


## Ex 2.

Le radical hydroxyle,  $\text{HO}^\bullet$ , espèce transitoire de très courte durée de vie, constitue l'une des espèces les plus étudiées en chimie radicalaire. Ce radical peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène,  $\text{HO}-\text{OH}$ . On le retrouve dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*.

On désire construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires (OM) du radical hydroxyle  $\text{HO}^\bullet$ , pour expliquer sa réactivité et prédire certaines de ses propriétés spectroscopiques.

1. Écrire les configurations électroniques de O et de H dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés.
2. Représenter schématiquement ces orbitales de valence. Connaissant les énergies des orbitales atomiques (OA) des atomes H et O et en choisissant l'axe y comme axe internucléaire, préciser les OA de valence à combiner pour construire les OM du radical  $\text{HO}^\bullet$ . Justifier.
3. On trace le diagramme des OM de l'entité diatomique  $\text{HO}^\bullet$  en combinant les orbitales de valence des atomes H et O (figure suivante). Reproduire ce diagramme sur la copie. Préciser le caractère liant, non liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme. Donner alors la configuration électronique de  $\text{HO}^\bullet$ .
4. Le moment dipolaire de  $\text{HO}^\bullet$  a été évalué expérimentalement à 1,66 D. Commenter, à partir du diagramme d'énergie, la polarité de la liaison H–O. Déduire également de ce diagramme lequel des deux atomes est porteur de l'électron célibataire.
5. Calculer l'indice de liaison de  $\text{HO}^\bullet$ . Est-il stable vis-à-vis de la dissociation des noyaux ?
6. Écrire la structure de Lewis de  $\text{HO}^\bullet$ . Dans le cas de ce radical, le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier.
7. Des calculs de chimie quantique effectués sur le radical  $\text{HO}^\bullet$  en phase gazeuse, ont permis d'évaluer les énergies des transitions électroniques. Il a été montré que la transition de plus basse énergie (7,75 eV) permettait d'exciter un électron vers la plus basse OM non occupée (BV). D'après ces calculs, quelle serait la longueur d'onde d'absorption maximale de  $\text{HO}^\bullet$  en phase gazeuse ? À l'aide du diagramme d'énergie complété à la question 3, identifier, en la justifiant, cette transition électronique.
8. La détection expérimentale du radical hydroxyle est difficile en phase gazeuse comme en phase condensée. Expliquer pourquoi l'observation d'une espèce radicalaire est difficile.
9. En solution aqueuse, il a été démontré, par spectrophotométrie d'absorption ultra-rapide (résolue en temps) que  $\text{HO}^\bullet$  possédait un maximum d'absorption à 234 nm. Dans le cas du radical hydroxyle, comment expliquer le décalage spectral observé entre la phase gazeuse et la phase aqueuse condensée ?



**10.** Le radical hydroxyle,  $\text{HO}^\bullet$ , ainsi que le radical sulfanyle,  $\text{HS}^\bullet$ , ont été identifiés dans une grande variété d'environnements astrophysiques grâce à l'observation de leurs spectres électroniques et vibrationnels. Expliquer pourquoi ces deux radicaux possèdent des propriétés spectroscopiques similaires.

**11.** L'existence du radical  $\text{HO}^\bullet$  peut être prouvée grâce à l'observation de son mode de vibration à  $3570 \text{ cm}^{-1}$ . Quelle technique de détection expérimentale est alors utilisée ?

Données :

- Énergies (/eV) des OA des éléments H et O :

	H ( $Z = 1$ )	O ( $Z = 8$ )
1s	-13,6	-538,0
2s		-32,4
2p		-15,9

- Vitesse de la lumière dans le vide :

$$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

- Conversion joules-électronvolts :

$$1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

- Définition du Debye :

$$h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$$

$$1 \text{ D} = 3,34 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

### Ex 3.

Le chlore est le 3<sup>ème</sup> élément le plus présent dans l'eau de mer. Le chlore est un macro-élément et est donc indispensable au bon fonctionnement du corps humain. Sous forme de corps simple, le dichlore  $\text{Cl}_2$  est utilisé comme agent blanchissant ou comme désinfectant.

**1.** Donner le numéro atomique et la configuration électronique à l'état fondamental de Cl.

Nous allons nous intéresser aux ions simplement chargés et doublement chargés de la molécule de dichlore  $\text{Cl}_2$ . On considère donc les cations  $\text{Cl}_2^+$  et  $\text{Cl}_2^{2+}$  ainsi que les anions  $\text{Cl}_2^-$  et  $\text{Cl}_2^{2-}$  en phase gaz. Les données sur ces différents composés sont données en fin d'exercice.

**2.** Construire le diagramme d'OM de la molécule diatomique  $\text{Cl}_2$ . On précisera l'allure des OM et on négligera pour simplifier toutes les interactions entre les orbitales s et p. On placera de manière qualitative, les niveaux énergétiques des OA de chacun des atomes par rapport aux OM formées.

**3.** Calculer l'indice de liaison de la molécule de dichlore ainsi que de ses quatre ions.

**4.** Justifier que le dianion n'est pas stable et écrire l'équation de la réaction qui se déroule spontanément.

**5.** Commenter la différence de longueur de liaison observée entre  $\text{Cl}_2^+$  et  $\text{Cl}_2$ .

L'énergie de première ionisation  $E_{i,1}$  correspond à l'énergie nécessaire pour arracher un électron en phase gaz à une espèce neutre :  $\text{M}_{(g)} \longrightarrow \text{M}^+_{(g)} + \text{e}^-$ .

**6.** Justifier, à l'aide du diagramme d'orbitales moléculaires, que l'énergie de première ionisation de l'atome Cl est plus grande que celle de la molécule de  $\text{Cl}_2$ .

### Données :

- Longueurs de liaisons en phase gazeuse :

Espèce	$\text{Cl}_2$	$\text{Cl}_2^+$
$d_{\text{Cl-Cl}} / \text{pm}$	198,8	189,2
Espèce	Cl	$\text{Cl}_2$
$E_{i,1} / \text{eV}$	12,97	11,48

- Energies d'ionisation :

Espèce	Cl	$\text{Cl}_2$
$E_{i,1} / \text{eV}$	12,97	11,48

### Ex 4.

Le monochlorure d'iode  $\text{ICl}$  permet de déterminer l'indice d'iode d'un acide gras.

L'indice d'iode est une grandeur qui permet de déterminer expérimentalement le nombre de fonctions alcènes présentes sur un acide gras et qui se définit comme la masse d'iode  $\text{I}_2$  capable de se fixer sur 100 g d'huile. Ainsi une huile à faible indice d'iode présente peu de fonctions alcènes et est appréciée pour ses qualités physiques dans l'industrie agroalimentaire (huile de palme). À l'inverse, une huile à fort indice d'iode présente de nombreuses fonctions alcènes et peut donc être facilement modifiée chimiquement, avec des applications en chimie fine (huile de colza) ou artistiques (huile de lin).

1. Établir la configuration électronique de Cl ( $Z = 17$ ) et I ( $Z = 53$ ) dans leur état fondamental. Citer les règles utilisées pour ce faire.
2. Construire le diagramme d'OM de valence de  $\text{ICl}$  en incluant un classement énergétique relatif, le remplissage électronique, la forme des OM et pour chaque OM une étiquette qui rende compte de sa symétrie ( $\sigma$  ou  $\pi$ ) et de son caractère liant, antiliant ou non liant. On précise que seules les orbitales atomiques de même type interagissent (s-s, p-p).
3. Établir le schéma de Lewis le plus représentatif pour le monochlorure d'iode  $\text{ICl}$ . Commenter quant à l'adéquation, ou l'absence d'adéquation, entre ces deux modèles.

### Ex 5.

Les acides halogénhydriques sont des acides de formule  $\text{HX}$ , qui sont gazeux à température et pression ambiantes.

1. Construire le diagramme de la molécule d'acide fluorhydrique.
2. Ce diagramme est-il en accord avec la formule de Lewis de HF ?

On admet que pour  $\text{HCl}$ ,  $\text{HBr}$  et  $\text{HI}$ , le diagramme a la même allure.

L'énergie d'ionisation d'une molécule est l'énergie qu'il faut fournir à cette molécule en phase gazeuse pour lui arracher un électron.

3. Expliquer l'évolution suivante de l'énergie d'ionisation dans la série des acides :

Acide	HF	HCl	HBr	HI
Énergie d'ionisation / eV	15,8	12,7	11,6	10,4

4. Lorsque l'on ionise un acide halogénhydrique, la longueur de la liaison change peu (161 pm pour  $\text{HI}$ , 163 pm pour  $\text{HI}^+$  par exemple). Expliquer cette observation.

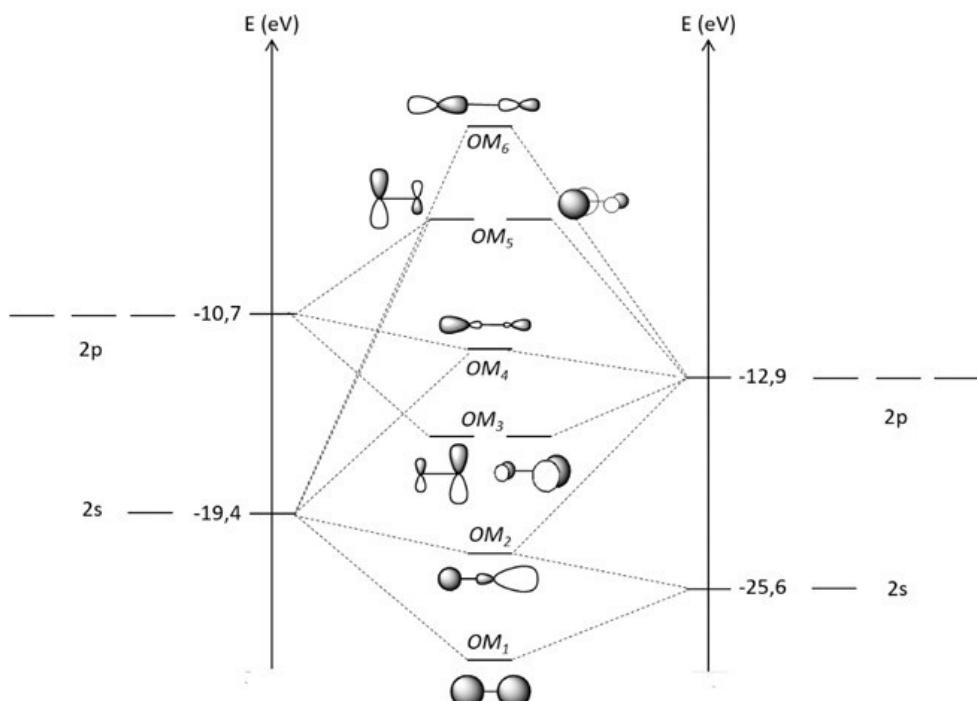
Données :

Atome	H	F			
OA	1s <sub>H</sub>	2s <sub>F</sub>	2p <sub>xF</sub>	2p <sub>yF</sub>	2p <sub>zF</sub>
Énergie /eV	-13,6	-40,1		-18,6	

Ex 6.

On donne en annexe le diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule CN, construit à partir des orbitales atomiques 2s et 2p de C et N. On a choisi l'axe (Oz) comme axe de liaison ; seul l'ordre énergétique des orbitales est respecté et non les écarts en énergie.

1. Donner deux formes mésomères possibles pour la molécule CN. On se limitera aux formes mésomères non chargées.
2. Identifier, sur le diagramme, la position des OA de l'atome de carbone et de celles de l'atome d'azote. Justifier votre réponse.
3. Attribuer à chaque OM son étiquette :  $1\sigma$ ,  $2\sigma$ ,  $3\sigma$ ,  $4\sigma$ ,  $\pi$  et  $\pi^*$ , et préciser leur caractère liant, non liant ou antiliant.
4. Donner la configuration électronique de la molécule CN en utilisant les notations de la question précédente. Que peut-on en déduire sur les propriétés magnétiques de cette molécule ?
5. D'après le diagramme d'OM, sur quel atome est principalement localisé l'électron célibataire ? En déduire la forme mésomère la plus représentative.
6. Calculer l'indice de la liaison entre C et N. Cela confirme-t-il la forme mésomère la plus représentative trouvée à la question précédente ?
7. Justifier que CN et  $\text{CN}^-$  ont des longueurs de liaison très proches (117 pm et 115 pm).

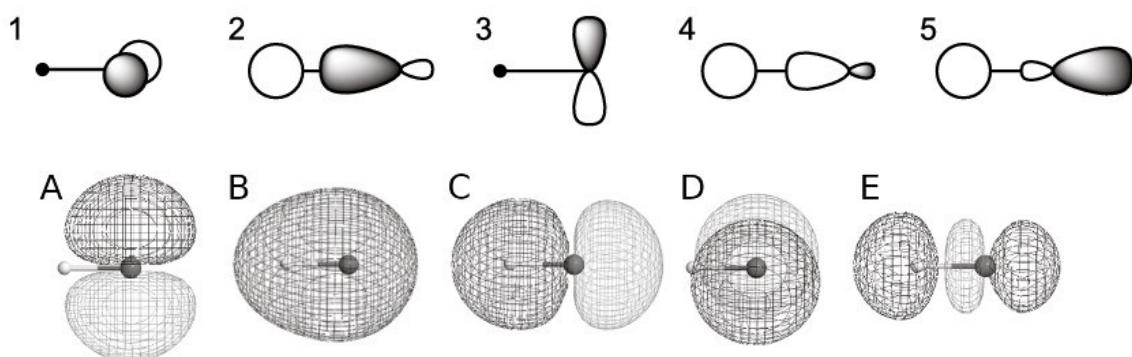
Données :

### Ex 7.

L'espèce CH, appelée méthylidyne, se présente sous la forme d'un gaz très réactif et est notamment observée dans le milieu interstellaire ainsi que dans l'atmosphère de certaines étoiles.

1. Donner la structure de Lewis de CH. Quelle caractéristique en fait une espèce hautement réactive ?
2. On donne ci-dessous les énergies des OM de CH, ainsi que les formes des OM en représentation conventionnelle et en surface d'isodensité. Attribuer chaque représentation à un niveau d'énergie en justifiant.

OM	$1\sigma$	$2\sigma$	$\pi_x$	$\pi_y$	$3\sigma$
Énergie /eV	-25,9	-13,4	-10,6	-10,6	3,9



3. Donner la configuration électronique à l'état fondamental de la molécule CH. Est-elle cohérente avec la structure de Lewis ?
4. Expliquer pourquoi le méthylidyne est appelé « radical  $\pi$  ».
5. Les calculs montrent qu'en réalité, à l'état fondamental, le spin de CH est de  $3/2$ . Comment expliquer cette observation ?

## Approfondir

### Ex 1.

- Proposer une formule de Lewis du diazote N<sub>2</sub> ( $Z(N) = 7$ ). Cette molécule possède-t-elle un moment dipolaire permanent ?

On veut construire le diagramme d'OM de la molécule de diazote. Pour cela, on donne les énergies des OA de l'azote, avec en comparaison celles de l'oxygène.

Élément	N	O
E(1s) /eV	-403,8	-538,3
E(2s) /eV	-20,3	-28,7
E(2p) /eV	-14,5	-13,6

- Quelles sont les OA à prendre en compte pour la construction du diagramme ?
- En analysant les recouvrements, quelles sont les OA qui interagissent ? Contrairement au cas du dioxygène, quelles interactions ne peut-on pas négliger dans le cas du diazote ? Pourquoi ?
- Le diagramme d'OM du diazote est dit « corrélé ». Justifier cette appellation.

Dans un diagramme corrélé, l'ordre énergétique des OM est modifié et devient :

$$\sigma < \sigma^* < \pi - \pi < \sigma < \pi^* - \pi^* < \sigma^*$$

- Construire le diagramme d'OM de la molécule de diazote à partir de ces indications et effectuer son remplissage.
- Calculer l'indice de liaison. Est-il en adéquation avec la formule de Lewis proposée ?
- Les ions cyanure (CN<sup>-</sup>) et nitrosonium (NO<sup>+</sup>) sont dits isoélectroniques du diazote. Pour quelle raison ? Écrire une formule de Lewis pour chacun de ces ions.
- Écrire les différentes formes mésomères de l'ion nitrosonium et discuter la stabilité relative des formes mésomères proposées. Quelle forme représente le mieux l'ion nitrosonium ?

### Ex 2.

Les ions hydrogénosulfures HS<sup>-</sup> sont produits à l'échelle du millier de tonnes chaque année. Ils servent, par exemple, dans le traitement du bois pour en faire du papier (procédé Kraft) ou dans l'épuration de l'eau, pour éliminer les métaux lourds par précipitation.

- Pourquoi l'interaction entre l'OA 3s du soufre et l'OA 1s de l'hydrogène est-elle faible ?
- L'axe Oy est confondu avec celui de l'ion HS<sup>-</sup>. Les orbitales 3p<sub>z</sub> et 3p<sub>x</sub> du soufre interagissent-elles avec des orbitales de l'hydrogène ? Comment sont-elles appelées ?
- Montrer que les orbitales 1s(H), 3s(S) et 3p<sub>y</sub>(S) peuvent interagir pour donner trois orbitales moléculaires. Quel est le type de recouvrement,  $\pi$  ou  $\sigma$  ?

4. Construire le diagramme d'OM issu de l'interaction de ces trois orbitales, et dessiner ces OM en représentation conventionnelle. On donne les indications suivantes :

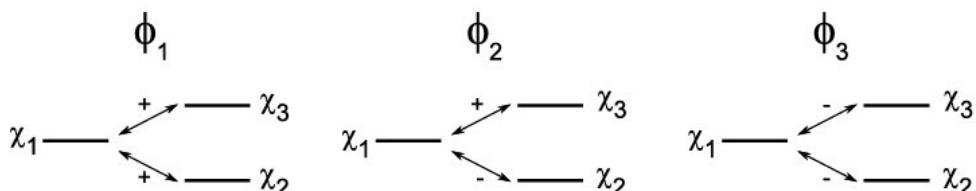
### Interaction à trois orbitales

Lors d'une interaction à 3 OA  $\chi_1$  (sur l'atome A),  $\chi_2$  et  $\chi_3$  (sur l'atome B), les OM formées  $\phi_1$ ,  $\phi_2$  et  $\phi_3$  sont des combinaisons linéaires des OA :

$$\phi_i = \lambda_i \chi_1 + \mu_i \chi_2 + \nu_i \chi_3 \quad (i = 1, 2, 3)$$

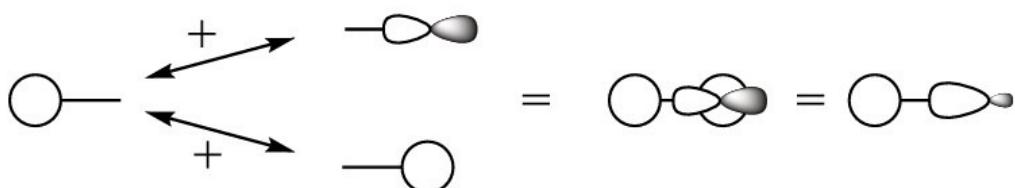
Chaque OM est caractérisée par son énergie, par les valeurs absolues et les signes relatifs des coefficients  $\lambda_i$ ,  $\mu_i$  et  $\nu_i$ . Il est difficile de donner des règles simples concernant les valeurs absolues des coefficients de chaque OM car celles-ci dépendent entre autres de la position relative des 3 OA. Il est par contre possible de préciser les signes relatifs des coefficients et de donner quelques indications sur les niveaux des OM par rapport à ceux des OA de départ.

- Dans l'OM la plus basse,  $\phi_1$ , les interactions entre  $\chi_1$  et  $\chi_2$  et entre  $\chi_1$  et  $\chi_3$  sont liantes. Son énergie est plus basse que celle de la plus basse des OA de départ.
- Dans l'OM la plus haute,  $\phi_3$ , les interactions entre  $\chi_1$  et  $\chi_2$  et entre  $\chi_1$  et  $\chi_3$  sont antiliantes. Son énergie est supérieure à celle de la plus haute des OA de départ.
- Dans l'OM intermédiaire,  $\phi_2$ , l'interaction entre  $\chi_1$  et  $\chi_2$  est antiliante et celle entre  $\chi_1$  et  $\chi_3$  est liante. Cette OM est dite « quasi non liante ». Son énergie peut être supérieure, inférieure ou voisine à celle de l'OA de départ intermédiaire, selon la force relative des interactions liante et antiliante. (*NB : Dans le cas de  $HS^-$ , cette OM se trouve entre les OA  $3s(S)$  et  $1s(H)$ .*)



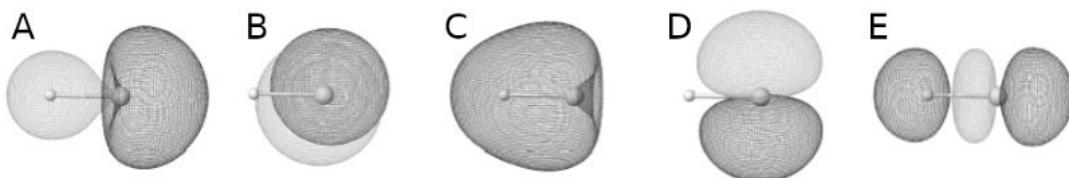
On obtient la forme des OM en superposant les contributions des trois OA. Sur l'atome B, il faut additionner les OA s et p<sub>z</sub>. En représentation conventionnelle, on représente la contribution sur l'atome B par une orbitale p dissymétrique, avec un gros lobe du côté où les amplitudes des deux fonctions s'ajoutent, et un petit du côté où elles se soustraient. On forme ainsi ce qu'on appelle une orbitale hybride.

Exemple pour l'OM  $\phi_1$  :



Source : Structure électronique des molécules d'Yves Jean et François Volatron

5. Construire le diagramme d'OM complet de la molécule  $\text{HS}^-$ , et effectuer son remplissage.
6. On donne les surfaces d'isodensité des OM de l'ion  $\text{HS}^-$ , obtenues à l'aide de la base de données Orbimol. Attribuer ces surfaces à chaque niveau énergétique du diagramme d'OM obtenu à la question précédente.



7. Proposer alors une configuration électronique pour  $\text{HS}^-$  et comparer avec les résultats obtenus par la méthode de Lewis.

Données : Énergies des orbitales atomiques de H et S :

$E / \text{eV}$	1s	3s	3p
H	-13,6		
S		-22,7	-11,6

### Ex 3.

Le monoxyde d'azote NO est un gaz毒ique, produit entre autres par certains moteurs, notamment les moteurs de voiture. La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les molécules se trouvant dans un gaz, permettant la détection du monoxyde d'azote.

Expérimentalement, on observe pour la liaison N-O l'évolution suivante du nombre d'onde :

$$\sigma(\text{NO}^+) > \sigma(\text{NO}) > \sigma(\text{NO}^-)$$

Expliquer cette observation.

On considérera que le diagramme d'OM de NO est non corrélé.