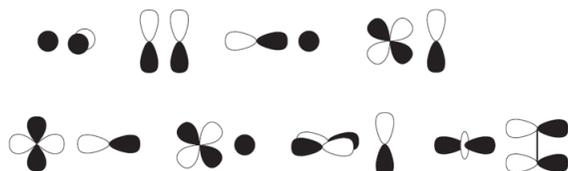


# ORBITALES MOLÉCULAIRES

## Tester les bases

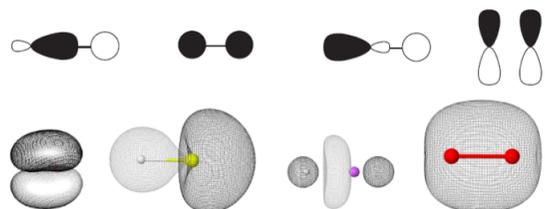
### Exercice Q2.1 : Recouvrement ?

Indiquer, pour les cas suivants, les orbitales qui peuvent se recouvrir et indiquer la nature du recouvrement.



### Exercice Q2.2 : Représentation des orbitales moléculaires

Attribuer aux représentations conventionnelles les surfaces d'isodensité correspondantes.



### Exercice Q2.3 : L'ion HeH<sup>+</sup> ★☆☆

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

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

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 associées à ces OM et justifier qualitativement les valeurs des coefficients.

3. Déterminer l'indice de liaison de l'ion HeH<sup>+</sup>.

4. L'ion HeH<sup>-</sup> peut-il exister?

## S'entraîner

### Exercice Q2.4 : Diagramme de S<sub>2</sub> ★☆☆

On donne les distances interatomiques dans la molécule de S<sub>2</sub> et ses ions :

entité	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 / pm	172	179	188	200	220

Interpréter ces résultats.

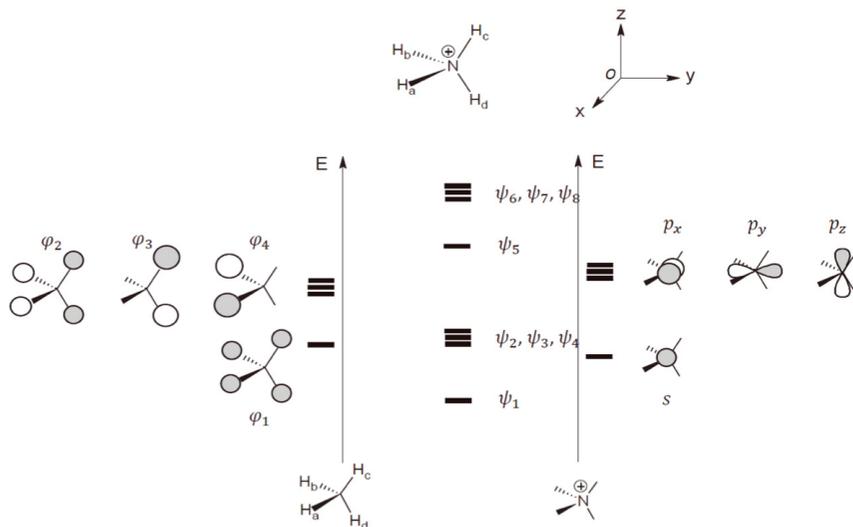
### Exercice Q2.5 : Ammoniac et ammonium (Grand classique) ★★☆☆

L'ion ammonium NH<sub>4</sub><sup>+</sup> est l'acide conjugué de l'ammoniac. On cherche à construire son diagramme d'orbitales moléculaires en le décomposant en deux fragments : le premier est constitué des quatre atomes d'hydrogène situés chacun à un sommet d'un tétraèdre régulier; le second est l'atome d'azote central.

1. Reproduire le tableau suivant et analyser les propriétés de symétrie des huit orbitales de fragment par rapport aux deux plans de symétrie xy et yz.

orbitale	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	s	p <sub>x</sub>	p <sub>y</sub>	p <sub>z</sub>
xy								
yz								

2. Indiquer, en justifiant la réponse, si les orbitales  $\varphi_1$  et p<sub>y</sub> peuvent effectivement interagir. Même question pour les orbitales  $\varphi_2$  et s.
3. Dédire des questions 1 et 2 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.
4. Représenter les orbitales  $\Psi_1$  à  $\Psi_4$ . Indiquer leur caractère liant, non liant ou antiliant.
5. 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.



## Exercice Q2.6 : Diagramme d'OM de l'ion cyanure

★★☆

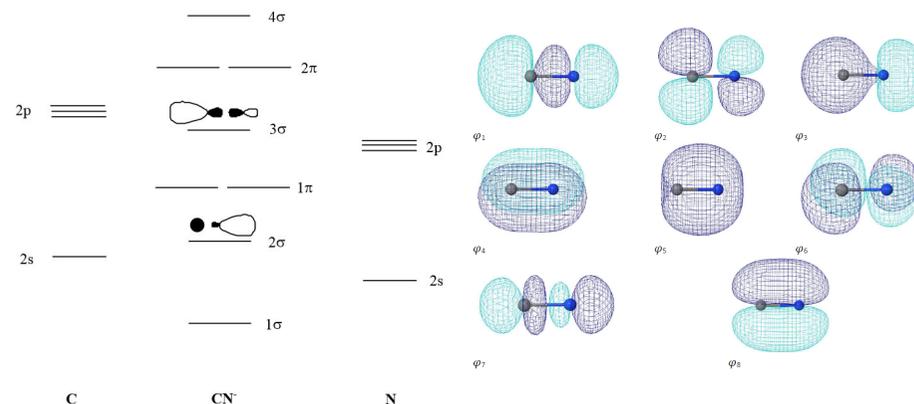
### 1. Propriétés atomiques

- Rappeler la structure électronique de l'atome de carbone dans son état fondamental.
- Comparer, en justifiant la réponse, l'électronégativité de l'atome de carbone à celle de l'atome d'azote.
- Proposer un schéma de LEWIS de l'ion cyanure  $\text{CN}^-$  qui satisfasse aux règles de stabilité maximale.

### 2. Diagramme d'orbitales moléculaires

Le diagramme d'OM de l'ion cyanure est fourni ci-après.

- Justifier la position relative des orbitales atomiques de valence des atomes de carbone et d'azote.
- Indiquer la configuration électronique de l'ion cyanure dans l'état fondamental.
- Proposer une représentation conventionnelle des OM  $2\pi$  de la molécule.
- Les surfaces d'isodensité des OM sont représentées ci-après dans le désordre. Identifier chaque OM en justifiant la réponse.
- Établir une analogie entre le schéma de LEWIS établi précédemment et les orbitales moléculaires du diagramme.



## Approfondir

### Exercice Q2.7 : Question ouverte

★★☆

Le monoxyde d'azote NO est un gaz toxique, produit entre autres par certains moteurs, notamment les moteurs de voiture. La spectroscopie infrarouge est une technique très utilisée pour identifier les molécules présentes dans un gaz, permettant la détection du monoxyde d'azote. Expérimentalement, on constate pour la liaison N–O l'évolution suivante du nombre d'onde :

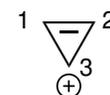
$$\sigma(\text{NO}^+) > \sigma(\text{NO}) > \sigma(\text{NO}^-)$$

Expliquer cette observation. (*Indication* : considérer que le diagramme d'OM de NO n'est pas corrélé.)

### Exercice Q2.8 : OM du cation cyclopropényle

★★★

On considère le cation cyclopropényle représenté ci-contre. Le système  $\pi$  de ce cation est représenté par les trois OM suivantes :



$$\Phi_1 = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 + p_2 + p_3) \quad \Phi_2 = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 - 2p_2 + p_3) \quad \Phi_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}(p_1 - p_3)$$

- Que désigne la locution « OM du système  $\pi$  » ?
- Identifier les OA  $p_1$ ,  $p_2$  et  $p_3$  qui apparaissent dans les trois OM du système  $\pi$ .
- Donner le diagramme d'OM du système  $\pi$  de ce cation, sachant que le niveau d'énergie le plus élevé est dégénéré. Représenter les trois OM en représentation conventionnelle. Effectuer le remplissage électronique de ce diagramme.