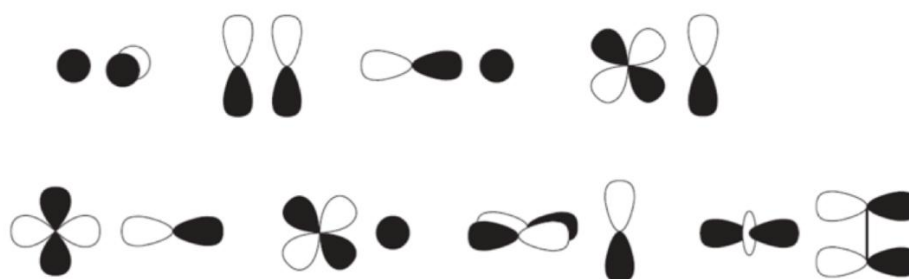




## OM des édifices diatomiques

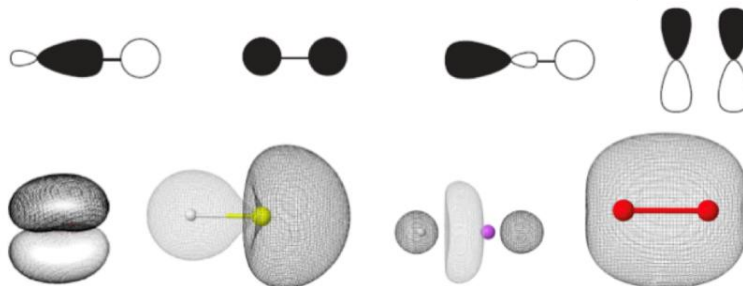
### 1. Interaction de deux OA

Identifier les couples d'orbitales pouvant être combinées et les couples d'orbitales orthogonales. Lorsqu'elles peuvent être combinées, indiquer la nature du recouvrement.

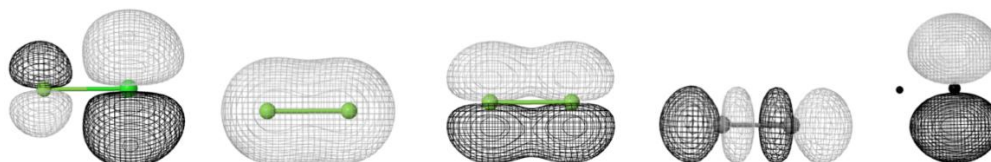


### 2. Surfaces d'isodensité et représentation conventionnelle des OM

1. Attribuer aux représentations conventionnelles les surfaces d'isodensité correspondantes.



2. Indiquer la nature liante, non liante ou antiliante des OM dont les surfaces d'isodensité sont représentées ci-dessous. 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.



### 3. OM du cation HeH<sup>+</sup>

La base de données Orbimol fournit les expressions suivantes pour les OM du cation HeH<sup>+</sup> :

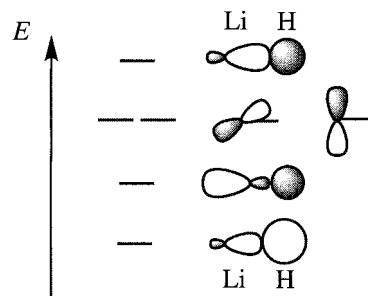
$$\begin{aligned}\varphi_1 &= 0,877 \cdot (1s_{He}) + 0,202 \cdot (1s_H) \\ \varphi_2 &= 0,798 \cdot (1s_{He}) - 1,168 \cdot (1s_H)\end{aligned}$$

1. Représenter le diagramme d'OM de l'ion HeH<sup>+</sup> et indiquer sa configuration électronique.
2. Caractériser chaque OM : liante ou antiliante,  $\sigma$  ou  $\pi$ .
3. Comparer les énergies associées à ces OM.
4. Interpréter les valeurs des coefficients.
5. Déterminer l'indice de liaison de l'ion HeH<sup>+</sup>.
6. L'ion HeH<sup>-</sup> peut-il exister ?
7. Évaluer l'intégrale de recouvrement entre les OA en exploitant l'expression de l'OM  $\varphi_1$ .

### 4. Hydrure de lithium

Soit l'hydrure de lithium de formule LiH.

1. Quelles sont les OA à faire interagir pour construire le diagramme d'OM de LiH ? Analyser les recouvrements envisageables.
2. Le diagramme d'OM est fourni ci-dessous. Procéder au remplissage. Identifier les OM  $\sigma$  et  $\pi$  d'une part, les OM liantes, non-liantes et anti-liantes d'autre part.



3. En négligeant la contribution de l'OA  $2p_z$  de l'atome de lithium, l'expression de l'OM de plus basse énergie est :  $\varphi \approx 0,333(2s_{Li}) + 0,801(1s_H)$ . Justifier l'appellation hydrure de lithium.
4. Estimer la valeur de l'intégrale de recouvrement entre les OA  $2s_{Li}$  et  $1s_H$ .

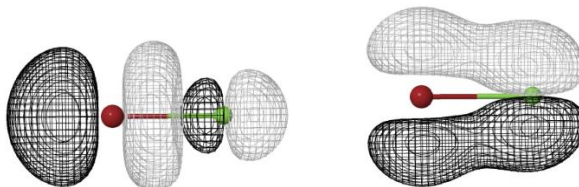
### 5. Diagramme d'OM de F<sub>2</sub>

1. Construire le diagramme des OM de la molécule F<sub>2</sub>. Donner les représentations conventionnelles des OM. Écrire la configuration électronique fondamentale du difluor.  
Énergie des OA de valence du fluor : -18,6 et -40,1 eV
2. Comparer les longueurs de liaison dans F<sub>2</sub>, F<sub>2</sub><sup>+</sup> et F<sub>2</sub><sup>-</sup>. Prévoir les propriétés magnétiques de ces différentes espèces.
3. Expliquer pourquoi l'énergie de première ionisation de F<sub>2</sub> est plus faible que celle du fluor F isolé.
4. Déterminer la configuration du premier état excité de F<sub>2</sub>. Expliquer pourquoi le passage de l'état fondamental au premier état excité s'accompagne d'un allongement de liaison.

## 6. Édifice diatomique hétéronucléaire

Soit la molécule de formule BrF.

- Dénombrer les électrons de valence de cette molécule.
- Comparer les énergies des OA de valence de ces deux éléments chimiques.
- Représenter les niveaux d'énergie du diagramme d'OM dans les deux cas suivants : diagramme simplifié (non corrélé) et diagramme corrélé.
- Les surfaces d'isodensité de deux OM ont été représentées ci-dessous : la BV et une OM du 4<sup>ème</sup> niveau d'énergie lorsque l'on numérote les OM par énergie croissante. L'axe internucléaire est l'axe des z.



- La BV est-elle liante ou antiliante ? de symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  ? Positionner les atomes Br et F.
- L'OM de droite est-elle liante ou antiliante ? de symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  ? Analyser la dissymétrie de cette OM.
- Le diagramme d'OM de BrF est-il corrélé ?

## 7. Orbitales moléculaires du radical CH

Données : énergies des OA de valence des atomes d'hydrogène et de carbone :

$$\varepsilon(1s_H) = -13,6 \text{ eV} \quad \varepsilon(2s_C) = -19,6 \text{ eV} \quad \varepsilon(2p_C) = -10,6 \text{ eV}.$$

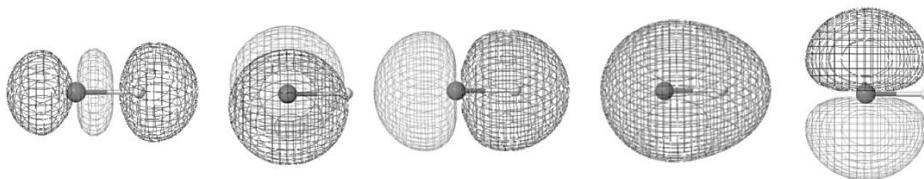
Les OM de la molécule CH ont été déterminées par la méthode CLOA. L'énergie des OM numérotées  $\varphi_i$  ( $1 \leq i \leq 5$ ) sont :

OM	$\varphi_1$	$\varphi_2$	$\varphi_3$	$\varphi_4$	$\varphi_5$
$E$ (/eV)	-22,0	-11,7	-10,6	-10,6	-5,7

Pour le calcul des OM, l'atome de carbone a été placé à l'origine O du repère et l'atome d'hydrogène à sa droite sur le demi-axe Oz. Les OM  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_5$  ont l'une des expressions ci-après :

- $\varphi_a : 0,63(2s_C) - 0,72(2p_{zC}) - 0,29(1s_H)$
- $\varphi_b : -0,45(2s_C) - 0,51(2p_{zC}) + 0,73(1s_H)$
- $\varphi_c : 0,87(2s_C) + 0,35(2p_{zC}) + 0,35(1s_H)$

Les surfaces d'isodensité des 5 OM sont reproduites ci-dessous :



- Analyser les recouvrements possibles entre OA et donner l'expression des OM  $\varphi_3$  et  $\varphi_4$ .
- Attribuer à chaque OM  $\varphi_1$ ,  $\varphi_2$  et  $\varphi_5$ , l'une des expressions (a), (b) ou (c). Représenter la forme conventionnelle de ces OM.
- Attribuer à chaque OM une surface d'isodensité.
- Établir la configuration électronique de CH. En quoi cette configuration électronique justifie-t-elle l'appellation de radical CH ?
- Des mesures montrent que le spin total de l'édifice est de 3/2. Proposer une explication.
- La longueur de liaison C-H dans CH est égale à 112 pm, et cette même longueur est égale à 113 pm dans le cation CH<sup>+</sup>. Expliquer la faible différence observée entre ces deux édifices.

## 8. Méthode des variations (HP)

Soit une interaction mettant en jeu deux OA,  $\chi_1$  et  $\chi_2$ , sur deux centres.

1. Quelle est l'expression générale sous laquelle une OM  $\varphi$  est recherchée ?
2. En partant de l'équation de Schrödinger, établir une expression reliant l'énergie associée à l'OM  $\varphi$ , les intégrales coulombiennes  $\alpha_1$  et  $\alpha_2$ , l'intégrale d'échange  $\beta$ , l'intégrale de recouvrement  $S$  et les coefficients de l'OM.
3. Traduire en équations le fait que les meilleurs coefficients sont ceux qui correspondent à une énergie minimale et retrouver le système d'équations séculaires établi en cours par la méthode des projections.