

Deuxième série

Exercice 1

1. Donner la structure de Lewis de la molécule de F_2 .
2. Représenter les OA intervenant dans la construction du diagramme d'orbitales moléculaires de cette molécule.
3. Représenter qualitativement les OM de F_2 .
4. Préciser le caractère liant ou antiliant de chacune des OM.
5. Placer les électrons dans les OM obtenues.
6. Que dire de la liaison entre les deux atomes de fluor?

Exercice 2

1. Donner la configuration électronique à l'état fondamental des atomes d'oxygène O et de carbone C.
2. Donner la structure de Lewis de la molécule de monoxyde de carbone CO.
3. Représenter les OA intervenant dans la construction du diagramme d'orbitales moléculaires de la molécule de CO.
4. Représenter qualitativement les OM de CO.
5. Préciser le caractère liant ou antiliant de chacune des OM.
6. Placer les électrons dans les OM obtenues.
7. Que peut-on dire des propriétés chimiques de CO?

Exercice 3: Propriétés des niveaux énergétiques en LCAO.

a) Retrouver les niveaux d'énergie E_1 , E_2 des orbitales moléculaires d'un système diatomique A-B, obtenu par combinaison linéaire de deux orbitales atomiques φ_a et φ_b .

On écrira $S = \langle \varphi_a / \varphi_b \rangle$ ($S > 0$ intégrale de recouvrement)

$\alpha_a = \langle \varphi_a / H / \varphi_a \rangle$ (intégrale coulombienne)

$\alpha_b = \langle \varphi_b / H / \varphi_b \rangle$

$\beta = \langle \varphi_a / H / \varphi_b \rangle$ (intégrale de résonance)

b) En supposant $E_1 < E_2$, montrer $E_1 < \alpha_a < \alpha_b < E_2$

Représenter le diagramme d'interaction

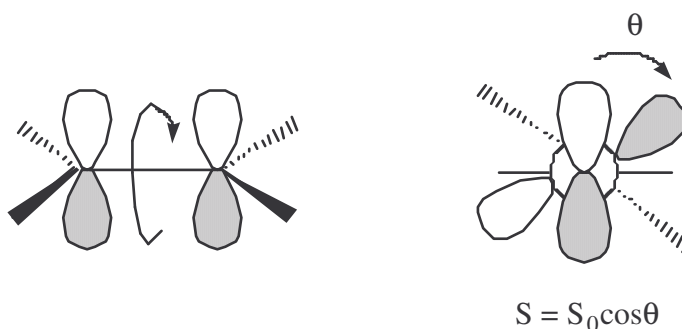
Exercice 4 : isomérisation de l'éthylène

En appliquant la méthode des variations à une molécule diatomique homonucléaire retrouver les niveaux d'énergie des deux orbitales π du système éthylénique.

En utilisant l'approximation :

$$\langle \phi_i / H / \phi_j \rangle = K \cdot [\langle \phi_i / H / \phi_i \rangle + \langle \phi_j / H / \phi_j \rangle] \cdot S_{ij} \quad (2K > 1)$$

donner l'énergie électronique du système π en fonction de S pour l'état fondamental et l'état excité formé en "excitant" un électron de l'OM π vers l'OM π^* de la molécule d'éthylène. Le recouvrement latéral S dépend de la distance qui sépare les atomes constituant le système π et de l'orientation relative des substituants du groupe éthylénique :



En déduire l'énergie électronique du système π en fonction de θ ainsi que les géométries du système π dans les états fondamental et excité. A quoi peut-on s'attendre en irradiant dans l'ultraviolet le cis-1,2 deutérioéthylène ?

Exercice 5 : chimie du groupement carbonyle

On se propose de déterminer les orbitales moléculaires π de la fonction carbonyle d'un aldéhyde ou d'une cétone. Pour cela on utilise la méthode de Hückel simple, avec les conditions suivantes :

- α_C = référence d'énergie = α ; et $\alpha_O = \alpha_C + \beta$
- $H_{CO} = K S_{CO} (\alpha_C + \alpha_O) = \beta$

a) Construire le déterminant séculaire (2x2) correspondant. En posant $x = (\alpha-E)/\beta$, résoudre ce déterminant et calculer les coefficients des OM π et π^* non normalisés correspondants.

b) Calculer les coefficients normalisés.

c) La charge π est définie comme suite :

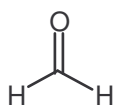
$$q_r = 1 - \sum n_i \cdot c_{ir}^2 \text{ où } n_i \text{ est le nombre d'électrons dans la } i\text{ème OM occupée}$$

Quelles charges obtient-on sur C et sur O ?

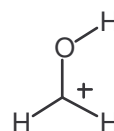
d) Calculer et comparer les énergies de l'état fondamental et de l'état excité de la fonction carbonyle.

e) Calculer la charge sur chaque atome à l'état excité de type $\pi\pi^*$, c'est-à-dire possédant un électron dans l'OM π et un dans l'OM π^* . Qu'en conclure ?

f) On se propose de comparer les niveaux d'énergie des orbitales π et π^* du formaldéhyde et du formaldéhyde protoné :



Formaldéhyde



Formaldéhyde protoné

Pour cela, on considère que la protonation de l'oxygène augmente son caractère électro-négatif. (O^+ attire bien plus les électrons que O neutre). Quel est l'effet qualitatif de la protonation sur les énergies des deux orbitales π du formaldéhyde ? (on ne fera pas de calcul, mais on tentera de justifier l'effet observé par une construction graphique). L'espèce protonée est-elle plus ou moins réactive vis-à-vis d'une espèce riche en électrons (nucléophile)?