

EXERCICES : CONSTRUCTION DES ORBITALES MOLECULAIRES

2023 - 2024

Exercice 1-1

On envisage la formation d'une liaison entre le métal Rhodium et l'atome d'hydrogène. Les orbitales de valence du Rhodium à envisager sont 5s, 4d et 5p (y compris les OA inoccupées du Rhodium). L'hydrogène n'intervient que par son OA 1s.

On envisage la formation de cette liaison selon un axe vertical (O,z)



1. Présenter un tableau d'étude de symétrie, par rapport à des plans judicieusement choisis, permettant de déceler quelles sont les OA susceptibles d'entrer en interaction pour établir la liaison Rh-H.

On donne ici les valeurs des énergies de OA du Rhodium et de l'hydrogène :

Rhodium : 5s : -6 eV 4d : -7 eV 5p : -4 eV

Hydrogène : 1s : -13,6 eV

2. En déduire selon le critère énergétique, quelle sera l'interaction majeure créatrice de la liaison Rh-H. Présenter son schéma d'association, et préciser sa nature σ ou π .

Exercice 1-2

On étudie la liaison Cu-I de l'iodure de cuivre dans le modèle covalent.

Les OA de valence du cuivre à envisager sont 4s, 3d et 4p (y compris les OA inoccupées pour le cuivre).

Les OA de valence à envisager pour l'iode sont 5s et 5p.

On envisage la formation de cette liaison selon l'axe (O,y) ——— Cu ——— I ———> y

1. Présenter un tableau d'étude de symétrie, par rapport à des plans judicieusement choisis, permettant de déceler quelles sont les OA susceptibles d'entrer en interaction pour établir la liaison Cu-I.

On donne ici les valeurs des énergies de OA du cuivre et de l'iode :

Cuivre : 4s : -7 eV 3d : -11 eV 4p : -4 eV

Iode : 5s : -19 eV 5p : -11 eV

2. Dans le cadre d'un travail simplifié, choisir, selon un critère énergétique, les couples d'orbitales qui pourront donner les interactions majeures. Pour chaque couple, présenter le schéma d'association qui permet de visualiser la compatibilité de symétrie, et préciser la nature σ ou π de l'interaction présentée.
3. En déduire, selon le critère de recouvrement, quelle sera l'interaction majeure créatrice de la liaison Cu-I.

Exercice 2-1

1. Après une étude rigoureuse des symétries compatibles, construire le diagramme des OM de l'acide fluorhydrique HF. On disposera la molécule selon l'axe ---- H ---- F → y
2. Présenter la schématisation de toutes les OA sources et OM construites, que l'on caractérisera (liantes, anti-liantes, non-liantes, σ ou π). Relier le résultat à la structure de Lewis de HF. Préciser la configuration électronique de la molécule HF.
3. Justifier la polarisation de la liaison, en accord avec la propriété acide de H dans HF.

Données : H : E(1s) = -13,6 eV F : E(2s) = -40,1 eV E(2p) = -18,6 eV

Exercice 2-2

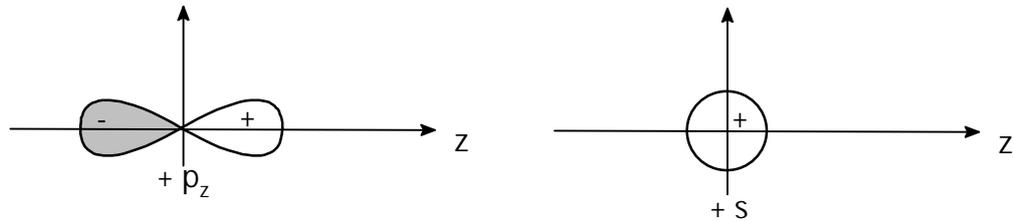
On suppose une liaison C – Mg selon l'axe vertical (O,z).

1. Quelle est l'interaction majeure responsable de la liaison entre le magnésium et le carbone (préciser le critère de choix)
2. Proposer le diagramme d'OM de la structure théorique incomplète C-Mg. Représenter l'OM caractéristique de la liaison C-Mg et conclure.

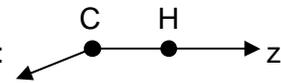
Données : Mg : E(3s) = -7,6 eV C : E(2s) = -19,4 eV E(2p) = -10,7 eV

Exercice 3-1

Codification :



On donne les énergies des orbitales atomiques de valence de H et de C :



$$E(1s_H) = -13.6 \text{ eV} \quad E(2s_C) = -19.6 \text{ eV} \quad E(2p_C) = -10.6 \text{ eV}$$

On étudie la molécule CH, dont on établit la forme des OM par la méthode CLOA. L'énergie des OM notées φ_i est fournie dans le tableau ci-dessous :

Orbitale	φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5
E (eV)	-22,0	-11,7	-10,6	-10,6	-5,7

Les orbitales φ_1 , φ_2 et φ_5 ont l'une des expressions suivantes :

$$(a) : + 0,63(2s_C) - 0,72(2p_{zC}) - 0,29 (1s_H)$$

$$(b) : - 0,45(2s_C) - 0,51(2p_{zC}) + 0,73 (1s_H)$$

$$(c) : + 0,87(2s_C) + 0,35(2p_{zC}) + 0,35 (1s_H)$$

- 1- Par une étude de symétrie, analyser les CLOA possibles entre orbitales atomiques, et en déduire les expressions des OM φ_3 et φ_4 .
- 2- Représenter la forme conventionnelle des orbitales moléculaires (a), (b) et (c). Par analyse des aspects liants / anti-liant / non liant des schémas obtenus, attribuer alors à chacune des fonctions φ_1 , φ_2 , et φ_5 les expressions (a) , (b) et (c).
- 3- Etablir la configuration électronique de CH. On rappelle que $Z=6$ pour C et $Z=1$ pour H. En quoi cette configuration électronique justifie-t-elle l'appellation de « radical CH ».
- 4- La longueur de la liaison C-H dans CH vaut 112 pm, et cette même longueur est égale à 113 pm dans CH^+ . Expliquer la faible différence observée.

Exercice 3-2

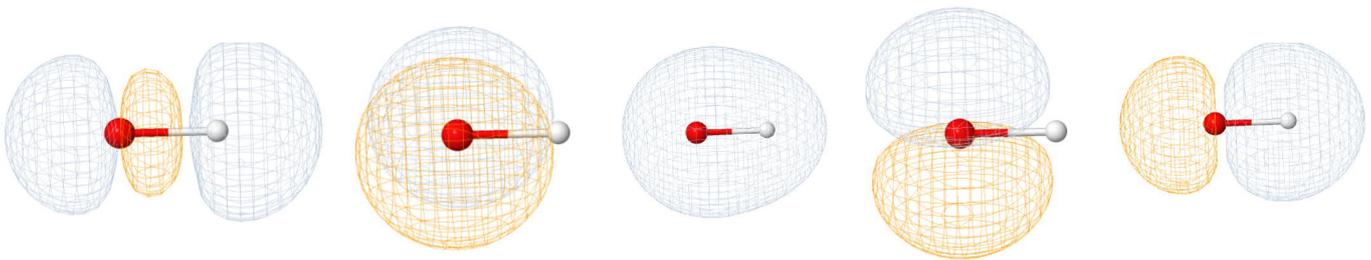
Dans l'exercice suivant, l'axe z sera l'axe internucléaire. L'atome d'oxygène a été placé à l'origine O du repère et l'atome d'hydrogène à sa droite sur le demi-axe Oz. On cherche les orbitales moléculaires du radical HO• par la méthode LCAO.

1. Quelles sont les orbitales atomiques et les électrons de valence des deux fragments O et H à considérer ?
2. Montrer que deux des orbitales atomiques de l'atome d'oxygène n'interagissent pas avec celle(s) de l'atome d'hydrogène.

Dans le cas d'une interaction à 3 orbitales (χ_1, χ_2, χ_3) on peut montrer que les règles suivantes s'appliquent. En considérant que χ_2 et χ_3 sont sur un même centre atomique, χ_2 étant plus basse en énergie que χ_3 , et que χ_1 est seule sur un second centre atomique, on va former trois orbitales moléculaires (ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3) :

- ϕ_1 , d'énergie la plus basse (et plus basse que la plus basse des énergies de χ_1, χ_2 et χ_3) présente une interaction liante entre χ_1 et χ_2 d'une part, et entre χ_1 et χ_3 d'autre part ;
- ϕ_3 , d'énergie la plus haute (et plus haute que la plus haute des énergies de χ_1, χ_2 et χ_3) présente une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 d'une part, et entre χ_1 et χ_3 d'autre part ;
- ϕ_2 , d'énergie intermédiaire présente une interaction antiliante entre χ_1 et χ_2 et une interaction liante entre χ_1 et χ_3 . On admettra pour ce problème qu'elle se positionne entre χ_2 et χ_3 .

3. Les énergies des trois orbitales atomiques impliquées ici s'élèvent à - 32,4 eV, - 15,9 eV et - 13,6 eV. Indiquer à quelle orbitale correspond chacune de ces énergies.
4. Donner une représentation schématique des cinq orbitales moléculaires associées à ce système.
5. Construire le diagramme d'orbitales moléculaires associé aux électrons de valence pour le radical HO•.
6. Préciser pour chaque orbitale obtenue sa symétrie, σ ou π . Les numéroter par symétrie et par ordre croissant d'énergie.
7. En déduire finalement la configuration électronique du radical HO• dans son état fondamental.



8. On donne ci-dessus les figures d'isodensité calculées des OM de OH. Associer à chacune l'OM du diagramme que vous avez construit.
9. Prévoir si la longueur de la liaison OH sera modifiée (plus grande? plus petite?) ou inchangée par passage de OH• à OH⁻. Justifier.

Exercice 4

On donne ci-dessous les résultats des énergies des OM des fragments O===O et C, puis les résultats numériques de l'énergie des OM de la molécule de CO₂ construite à partir des fragments (Calculs Jimp 2) .

Fragment O===O

MO nbr	1	2	3	4	5	6	7	8	
ENERGY =	-34,1649	-33,6954	-18,5266	-17,2484	-17,2484	-16,2995	-16,2995	-14,2044	(eV)

Fragment C

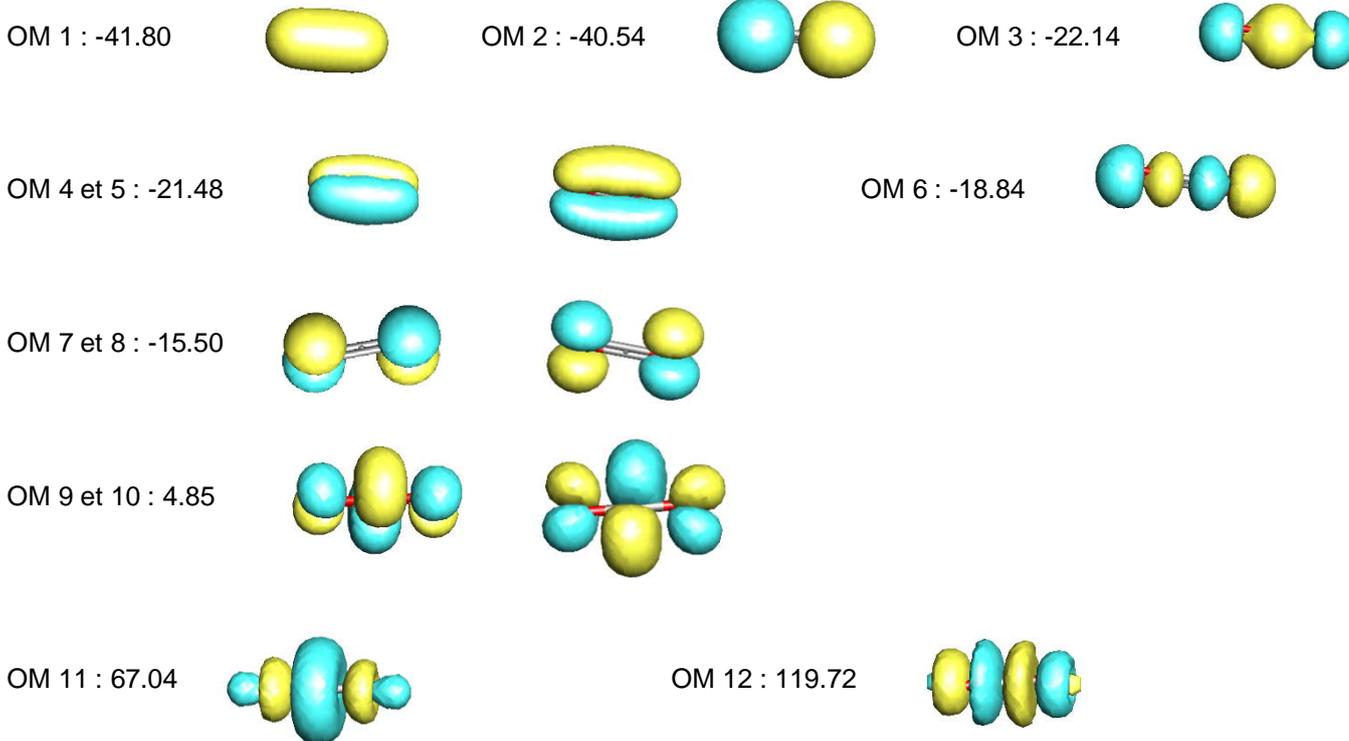
MO nbr	1	2	3	4	
ENERGY =	-19,3098	-10,9735	-10,9735	-10,9735	(eV)

Molécule de CO₂ par les fragments O===O et C

MO nbr	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
ENERGY =	-41,8037	-40,5377	-22,1373	-21,4795	-21,4795	-18,8349	-15,4981	-15,4981	4,8439	4,8439	67,0362	119,7055	(eV)

1. Proposer une représentation conventionnelle des OM du fragment O===O .
2. Analyser les symétries relatives des OM et OA des fragments et prévoir toutes les interactions possibles.
3. Analyser les surfaces d'isodensité calculées à l'aide de Jimp 2, associées à leur énergie, et reproduites ci-dessous, et en déduire la construction du diagramme des OM de CO₂ . Proposer les représentations conventionnelles de chacune.

Energies en EV



Exercice 5 : $Z(\text{Rh}) = 45$

Cette partie aborde l'étude du diagramme d'orbitales moléculaires, volontairement simplifié, d'un complexe de géométrie plan carré, le complexe tétrahydrurorhodiumate(I) $[\text{RhH}_4]^{3-}$. Ses orbitales moléculaires sont obtenues par combinaison des orbitales de deux fragments :

- fragment H_4^{4-} , obtenu en disposant quatre ions hydrure aux sommets d'un carré ;
- fragment rhodium, Rh^+ , placé au centre du carré.

Les résultats obtenus pour le complexe modèle $[\text{RhH}_4]^{3-}$ seront supposés généralisables au complexe de Wilkinson, également de géométrie plan-carré. Les orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-} sont représentées figure 2. En figure 3 sont représentées la fragmentation, le système d'axes et le diagramme d'orbitales moléculaires de $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sur lequel les orbitales moléculaires constituant le « bloc d » du complexe sont encadrées.

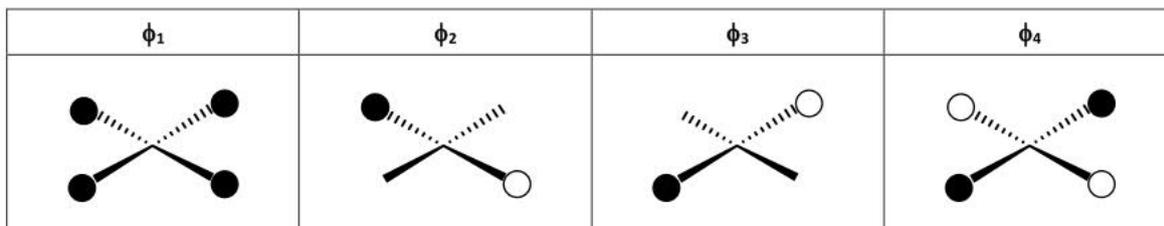


Figure 2 Orbitales moléculaires du fragment H_4^{4-}

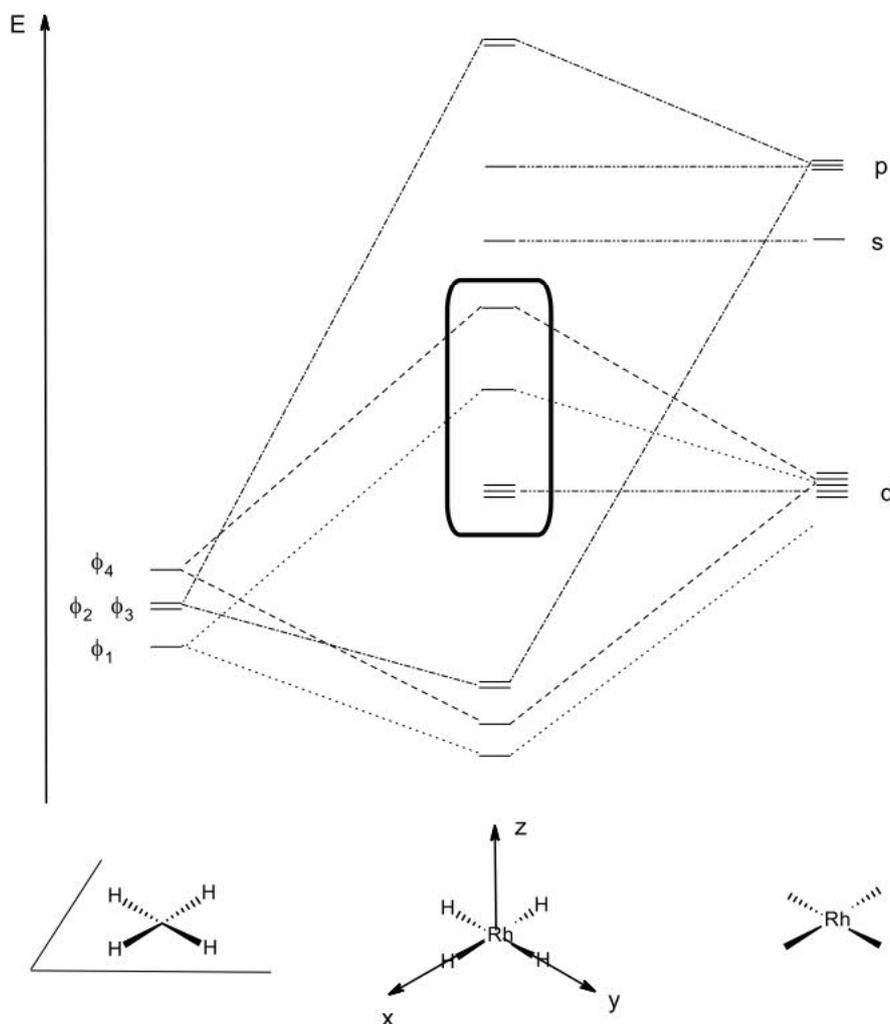


Figure 3 Fragmentation, système d'axes et diagramme d'orbitales moléculaires du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$

- Q 2.** Donner les configurations électroniques externes de l'ion rhodium(I) Rh^+ et de l'ion hydrure H^- dans leur état fondamental.
- Q 3.** En respectant le système d'axes imposé, identifier précisément avec quelles orbitales atomiques du rhodium, chacune des orbitales moléculaires ϕ_1 , ϕ_2 , ϕ_3 et ϕ_4 a été combinée.
- Q 4.** Parmi les orbitales moléculaires du complexe, identifier, en justifiant, une orbitale moléculaire liante, une non-liante et une anti-liante.

Exercice 6-1

Cet exercice fait suite à l'exercice 5 .

Dans le complexe de Wilkinson, trois des ligands hydruure du complexe $[\text{RhH}_4]^{3-}$ sont remplacés par des ligands triphénylphosphine dont les orbitales frontalières sont représentées schématiquement figure 4.

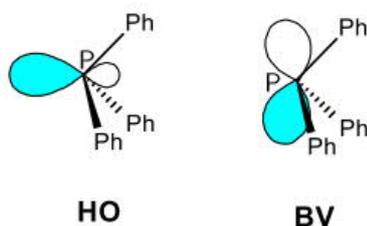


Figure 4 Orbitales frontalières schématiques des ligands triphénylphosphine PPh_3

Q 6. Donner le schéma de Lewis de la molécule de triphénylphosphine. Indiquer la géométrie de la molécule autour de l'atome central de phosphore et préciser l'ordre de grandeur des angles entre les liaisons.

Q 7. Les ligands PPh_3 sont qualifiés de σ -donneurs et π -accepteurs. Identifier l'orbitale frontalière mise en jeu pour chacun de ces qualificatifs, puis schématiser l'interaction orbitalaire illustrant les caractéristiques de ce ligand.

Exercice 6-2 $Z(\text{Pd}) = 46$

Le complexe PdL_2 semble jouer un rôle central dans les mécanismes de couplage conduisant à la formation de C-C. Pour expliquer sa réactivité, la compréhension de sa structure électronique a fait l'objet de modélisations diverses.

- La configuration électronique du palladium dans son état fondamentale est $[\text{Kr}] 4d^{10}$. En déduire la position du palladium dans la classification périodique en expliquant le raisonnement.
- La configuration électronique ne respecte pas les règles de remplissage classiques : indiquer quelle règle n'est pas respectée. On en proposera un énoncé.
- Les phosphines utilisées dans les complexes envisagés sont des ligands σ -donneurs et π -accepteurs. Définir ces deux propriétés.

On va négliger le caractère π -accepteur (faible) des phosphines et considérer un complexe PdL_2 de géométrie linéaire autour du palladium. Chaque ligand est modélisé par une seule orbitale occupée par deux électrons. Le diagramme d'orbitales moléculaires qualitatif de ce complexe modèle, obtenu par interaction du fragment L_2 avec le Pd, est donné **figure 1** ci-après :

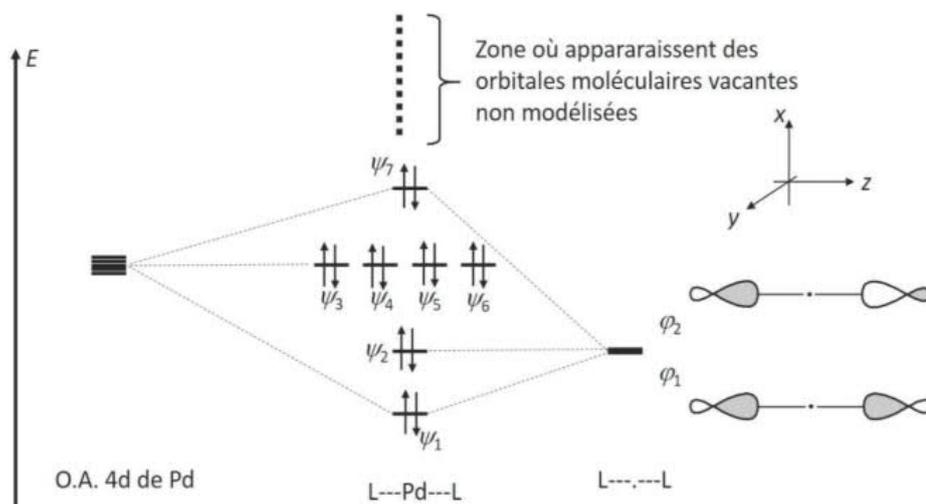


Figure 1

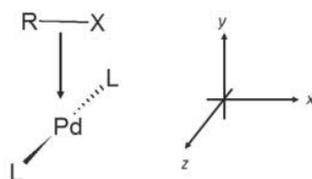


Figure 2

Géométrie d'approche d'un halogéno-alcane R-X sur un complexe PdL₂

7. Expliquer pourquoi les orbitales du fragment L₂ ne peuvent pas interagir avec l'orbitale 4d_{xz} du palladium.
8. Justifier la dégénérescence des orbitales ψ_3 à ψ_6 .
9. Donner une schématisation de l'orbitale ψ_7 issue de l'interaction de 4d_{z²} avec φ_1 .
10. Lors de l'addition oxydante d'un composé R-X sur PdL₂, le complexe perd des électrons au profit de R et de X. Quelle orbitale du complexe est-elle la plus susceptible de fournir ces électrons dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières ?
11. Pour des raisons de recouvrement, l'interaction de R-X se fait avec l'orbitale du complexe localisée majoritairement sur d_{xy}, selon l'orientation portée dans la **figure 2** : l'approximation des orbitales frontalières est-elle valable dans ce cas ? Justifier cette interaction préférentielle à l'aide du document ci-dessous :

Orbitale BV du chlorométhane :

