

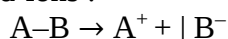
Sujet 1 : CCP 2016

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 libre très réactif, électriquement neutre, peut être produit lors de la décomposition de peroxyde d'hydrogène, $\text{HO}-\text{OH}$, ou à partir de molécules d'eau irradiées (**document 1**). On le retrouve donc dans l'atmosphère, dans les milieux aqueux soumis aux rayonnements et même *in vivo*. Par ailleurs, le radical hydroxyle intervient dans divers procédés comme lors de la dépollution photocatalytique d'effluents aqueux.

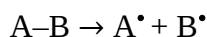
Document 1 - Les espèces radicalaires et les processus homolytiques

Il existe deux types de rupture de liaison covalente entre deux fragments A et B :

- la rupture dite "hétérolytique" : les deux électrons de la liaison sont captés par l'un des deux fragments. Cette rupture conduit alors à la formation d'ions :



- la rupture dite "homolytique" : les deux électrons de la liaison sont répartis équitablement conduisant à deux espèces chimiques dites "radicalaires" :



Dans les notations $\text{A}^\bullet$ et $\text{B}^\bullet$, le point "•" représente l'électron célibataire porté par chaque radical.

Les espèces radicalaires peuvent être électriquement neutres ou chargées. Etant donné que les liaisons chimiques ont des énergies de l'ordre de quelques centaines de $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les conditions mises en jeu pour former des radicaux sont souvent drastiques : hautes températures, radiations ionisantes, rayonnements ultraviolets.

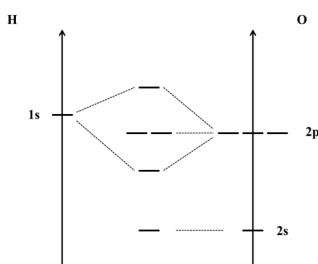
Partie I. Approche théorique et détection expérimentale du radical hydroxyle

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.

Q1. Écrire les configurations électroniques de l'atome d'oxygène et de l'atome d'hydrogène dans leur état fondamental. Préciser les orbitales de valence des deux atomes ainsi que la valeur des nombres quantiques associés à ces orbitales.

Q2. 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.

Q3. On trace le diagramme des OM de l'entité diatomique $\text{HO}^\bullet$ en combinant les orbitales de valence des atomes H et O (**document 2**, page 3). Reproduire ce diagramme sur la copie. Identifier la symétrie σ ou π de chacune des OM représentées sur le diagramme d'énergie. Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme. Donner alors la configuration électronique de $\text{HO}^\bullet$.

Document 2 - Diagramme d'orbitales moléculaires du radical $\text{HO}^\bullet$ 

Q4. Le moment dipolaire de $\text{HO}^\bullet$ a été évalué expérimentalement à 1,66 D (D correspondant au Debye, $1 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C.m}$). 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.

Q5. Calculer l'indice (l'ordre) de liaison de $\text{HO}^\bullet$. Ce radical est-il stable vis-à-vis de la dissociation des noyaux ?

Q6. 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.

Q7. Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), 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 **Q3**, identifier, en la justifiant, cette transition électronique.

Sujet 2 : X PC 2019

Le monoxyde de carbone (CO) est un gaz incolore et inodore, particulièrement connu pour être très toxique par inhalation à haute concentration. Le sujet est décliné en plusieurs parties indépendantes. La structure électronique du monoxyde de carbone et sa liaison avec un métal font l'objet d'une étude introductive.

1 Structure électronique du monoxyde de carbone

Afin d'étudier les propriétés du monoxyde de carbone, 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 1. Les orbitales σ sont notées $i\sigma$ où i est le numéro de l'orbitale, et les orbitales π sont notées π_j avec j désignant les axes x ou y du repère.

Tableau 1 – Énergies des orbitales du monoxyde de carbone

Orbitales	Énergie (eV)
4σ	5,369
π_x^* et π_y^*	1,227
3σ	-13,120
π_x et π_y	-16,902
2σ	-22,096
1σ	-42,417

La figure 1 représente la forme des orbitales moléculaires de valence du monoxyde de carbone, obtenues par calcul numérique.

4. Déterminer, en justifiant la réponse, à quel niveau d'énergie et quelle orbitale $i\sigma$ ou π_j du tableau 1 correspond chaque représentation de A à H sur la figure 1, en précisant pour chacune d'elle son caractère liant, anti-liant ou non-liant. La construction du diagramme n'est pas demandée.

5. Donner la configuration électronique du monoxyde de carbone CO à l'état fondamental.

6. En déduire l'ordre de liaison de la molécule de monoxyde de carbone CO à l'état fondamental. Commenter le résultat au regard de la réponse à la question 1.

7. Montrer que les niveaux d'énergie donnés dans le tableau 1 et l'allure des orbitales donnée dans la figure 1 permettent de prévoir la présence d'un doublet non liant sur l'atome de carbone.

8. Le moment dipolaire de la molécule de monoxyde de carbone CO vaut 0,11 D et est orienté de C vers O. Justifier que l'on pouvait prévoir cette faible valeur et son orientation à partir de l'allure des orbitales moléculaires.

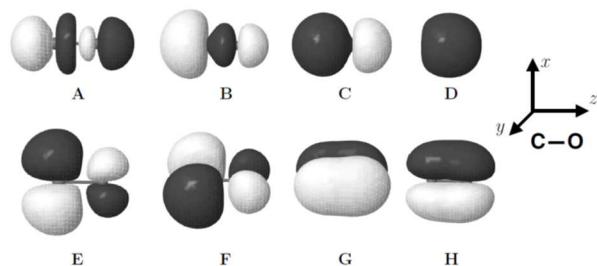


Figure 1 – Forme des orbitales moléculaires de valence du monoxyde de carbone obtenues par calcul numérique.

Pour chaque orbitale, le carbone est positionné à gauche et l'oxygène à droite.

Sujet 3 : Centrale , PC , 2021

Les orbitales frontalières de l'anion triiodure peuvent être modélisées à partir de l'interaction entre des orbitales de fragment : une orbitale p du fragment de l'anion iodure et des orbitales σ et σ^* du fragment I_2 étiré. L'article de *L'actualité chimique* propose le schéma reproduit en figure 4 pour rendre compte de cette interaction.

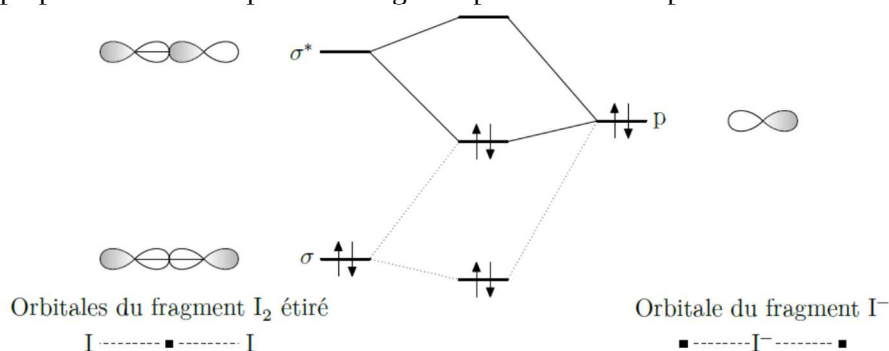


Figure 4 Interaction entre les orbitales de fragment considérées pour l'anion triiodure

La figure 5 produite à l'aide d'OrbiMol précise les orbitales frontalières pour l'anion triiodure.



Figure 5 Orbitales frontalières de l'anion triiodure

Q 11. Effectuer une analyse critique des résultats obtenus pour la modélisation et présentés dans les deux sources d'informations. On pourra notamment discuter :

- de la nature liante ou anti-liante des orbitales σ et σ^* ;
- du caractère « σ » de ces orbitales ;
- du diagramme d'interaction entre l'OA p de l'ion iodure et les orbitales σ et σ^* de la molécule de diiode ;
- de la cohérence entre l'article de *L'actualité chimique* et le site OrbiMol.

Q 12. Proposer une interprétation pour rendre compte de l'allongement de la distance entre deux atomes d'iode lorsqu'on passe de la molécule de diiode (267 pm) à l'ion triiodure (293 pm).

Sujet 4 : X, PC 2016

Les allènes sont des composés comportant deux doubles liaisons éthyléniques C=C sur un même atome de carbone (**Figure 4** structure **A**, l'atome de carbone central C est indiqué pour plus de clarté). Ils constituent une sous-famille de celle des cumulènes qui sont des composés formés par un enchaînement ininterrompu de doubles liaisons $-(C=C)_n-$ avec $n > 1$.

Le premier terme des allènes est le propa-1,2-diène, pour lequel $R^1=R^2=R^3=R^4=H$. Ce diène 1,2 peut exister dans deux configurations notées **1a** et **1b**. Dans **1a**, tous les atomes sont coplanaires (dans le plan yz), tandis que dans **1b**, les deux groupements CH₂ sont dans deux plans orthogonaux (yz et xz), comme explicité dans la **Figure 4**.

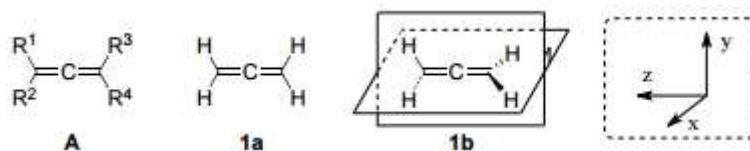


Figure 4 – Structure de l'allène **A** et des configurations possibles **1a** et **1b** du propa-1,2-diène

Afin de déterminer laquelle de ces deux configurations **1a** ou **1b** de l'allène est la plus stable, leurs orbitales moléculaires (OM) ont été construites à partir des orbitales atomiques (OA) d'un atome de carbone, et des OM du fragment $[CH_2\cdots CH_2]$ – qui correspond à une molécule d'éthène étirée – sous sa forme **2a** (plane) ou sa forme **2b** (CH₂ dans des plans orthogonaux) en accord avec la **Figure 5**.

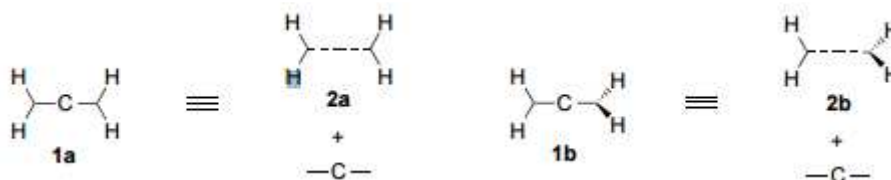


Figure 5 – Construction des configurations **1a** et **1b** par la méthode des orbitales de fragment

Les diagrammes des niveaux énergétiques des OM de **1a** et **1b**, dont la construction découle de la **Figure 5**, sont proposés en **Figure 7** (page 7). Les représentations des OM correspondantes n'y sont par contre pas données. Les diagrammes d'OM des configurations **2a** et **2b** utilisés pour cette construction ont eux-mêmes été obtenus à partir des OM du fragment CH₂ les plus basses en énergie représentées sur la **Figure 6** avec les énergies données en eV. Dans la suite du problème seules les OA / OM de valence seront à prendre en compte.

Q20. Effectuer le remplissage du diagramme d'énergie des OM du fragment CH₂ en expliquant la démarche ($Z_C = 6$).

Q21. Donner le caractère liant, antiliant ou non liant des quatre OM représentées en justifiant les réponses. Préciser quelles OM n'ont pas été dessinées sur ce diagramme. Représenter schématiquement l'une de ces OM.

Q22. Commenter brièvement la structure de l'une des OM de **2a**, au choix, en indiquant quelle(s) règle(s) a(ont) été suivie(s) pour la construire à partir des OM du fragment CH₂.

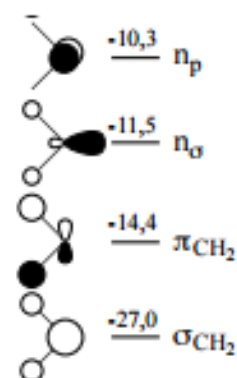


Figure 6 – OM du fragment CH₂

Q23. Dessiner le diagramme d'OA de la couche de valence du carbone (C central de **1a**, OA 2s et 2p), et présenter sous forme de tableau les symétries de chaque OA par rapport aux plans nodaux yz, xz, et xy

Dans le **Tableau 3** sont rassemblées les symétries des OM de la forme **2a** de la molécule d'éthène étirée par rapport aux mêmes plans nodaux (S = symétrique, A = antisymétrique).

OM (2a)	yz	xz	xy
$\sigma_a^* \text{ CC}$	S	S	A
$\pi_a^* \text{ CC}$	A	S	A
$\pi_a \text{ CC}$	A	S	S
$\sigma_a \text{ CC}$	S	S	S
$\pi_a^* \text{ CH}_2$	S	A	A
$\pi_a \text{ CH}_2$	S	A	S
$\sigma_a^* \text{ CH}_2$	S	S	A
$\sigma_a \text{ CH}_2$	S	S	S

Tableau 3 – Symétries des OM de la molécule d'éthène étirée 2a par rapport aux plans nodaux

Q24. En comparant ces symétries avec celles trouvées à la question **Q23**, retrouver les interactions entre les OM de **2a** et les OA du carbone central du diagramme de **1a** de la **Figure 7**. Faire un bref commentaire sur les recouvrements orbitaux qui ont lieu entre les OM *liantes* de type π de **2a** (OM des lignes 3 et 6 du **Tableau 3**) avec les OA p du carbone.

Q25. En utilisant les diagrammes d'OM de **1a** et de **1b** de la **Figure 7**, expliquer pourquoi la structure **1b** du propa-1,2-diène est la plus stable.

Q26. Donner, en indiquant le raisonnement utilisé, l'énergie des niveaux de numéros j et k des deux OM occupées de **1b** (notées OMj et OMk), dont les représentations obtenues à l'aide du logiciel Orbimol sont reproduites dans la **Figure 8**.



Figure 8 – Représentations obtenues avec Orbimol de deux OM de **1b**

L'OM3 (niveau n°3) de **1b** se décompose sur la base de représentation des OA comme suit :

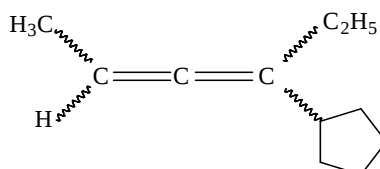
$$\text{OM3} = -0,28\text{C}(1)_{2s} + 0,42\text{C}(1)_{2p_z} + 0,43\text{C}(2)_{2s} - 0,28\text{C}(3)_{2s} - 0,42\text{C}(3)_{2p_z} - 0,27 \sum_{i=1}^4 H(i)_{1s}$$

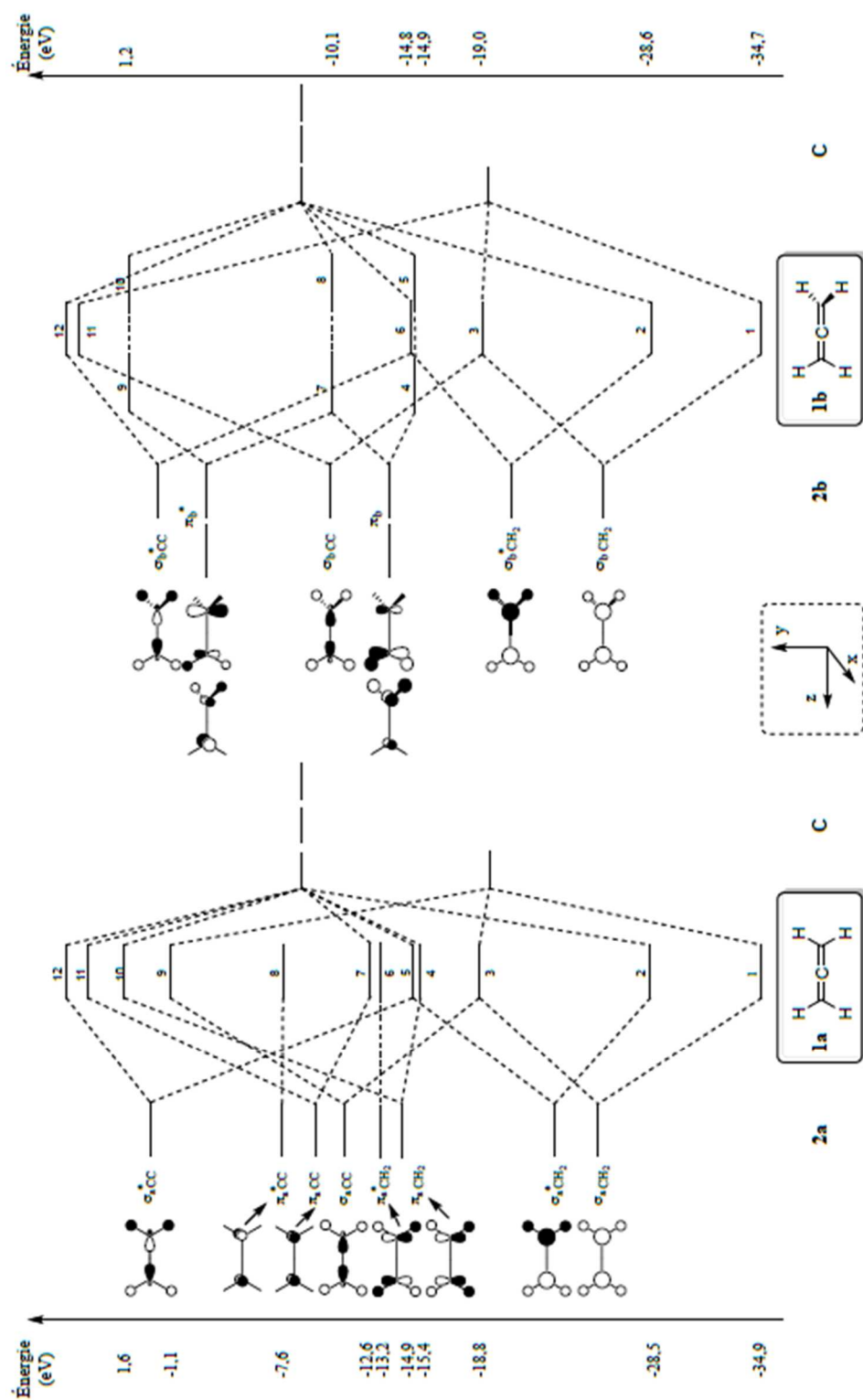
La notation C(2)_{2s} y représente par exemple l'OA 2s du carbone numéroté 2 (le carbone central).

Q27. D'après la **Figure 7** et la décomposition donnée ci-dessus, envisager, en proposant une argumentation, s'il est correct de considérer l'OM3 de **1b** comme résultant de l'interaction de trois orbitales, une OA et deux orbitales de fragment.

Q28. Les allènes substitués, peuvent présenter une activité optique. À partir de l'exemple fourni ci-dessous, expliquer à l'aide d'un schéma pourquoi un allène peut avoir une activité optique (les liaisons représentées par des zigzags correspondent à des stéréochimies non précisées ici).

Dessiner en perspective un couple d'énantiomères possibles.





Les énergies des niveaux des OM numérotés 1 à 10 sont indiquées pour les deux configurations 1a et 1b

Figure 7 – Diagrammes de construction des douze premiers niveaux d'énergie des OM de 1a et 1b