



6. Écrire la structure de Lewis de HO•. 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.

Nombre total d'électrons de valence : 7 , soit 3 doublets et 1 électron célibataire



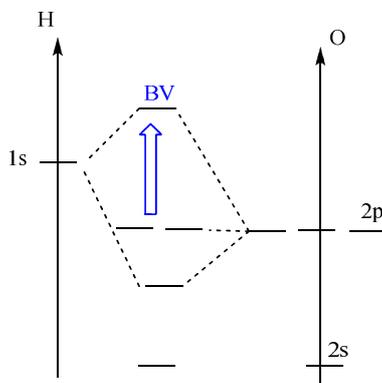
► L'oxygène étant un élément de la deuxième période, il ne peut pas être hypervalent : le nombre d'électrons autour de O ne peut pas dépasser 8

7. Des calculs de chimie quantique, de type TDDFT (Time-Dependent Density Functional-Theory), effectués sur le radical HO• 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 HO• en phase gazeuse ? À l'aide du diagramme d'énergie complété à la question Q3, identifier, en la justifiant, cette transition électronique.

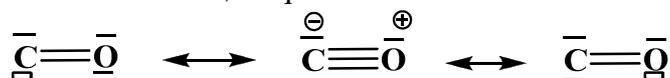
D'après la relation fondamentale des interactions matière – rayonnement  $h\nu = \Delta E$ , soit  $\frac{hc}{\lambda} = \Delta E$

A. N. ( $h = 6,63 \cdot 10^{-34}$  Js)  $\Delta E = 7,75 \text{ eV} = 7,75 \cdot 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J} = 1,24 \cdot 10^{-19} \text{ J}$   $\lambda = 160 \text{ nm}$



### Sujet 2 : X, PC, 2019

1. Pour le monoxyde de carbone on compte  $4 + 6 = 10$  électrons de valence, soit 5 doublets à répartir de façon à ce que la règle de l'octet soit vérifiée, ce qui constitue un facteur de stabilité.



Les 3 structures de Lewis sont des formes mésomères.

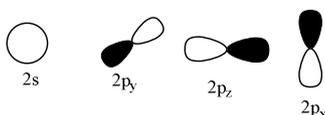
Pour les structures des deux extrémités, la règle de l'octet n'est vérifiée que par un seul atome, elles présentent l'avantage de ne pas avoir de charge.

La plus représentative est celle située au centre : la règle de l'octet est vérifiée pour les deux atomes.

2. La liaison est décrite par des Orbitales Moléculaires qui résultent de l'interaction des orbitales atomiques de C et de O. Seules les orbitales de valence sont à prendre en compte.

Les orbitales de cœur ne satisfont pas les conditions d'interaction : recouvrement non nul (orbitales très contractées autour de chaque noyau) et écart d'énergie faible.

Représentation conventionnelle :



3. Sur une période l'électronégativité augmente de gauche à droite : l'oxygène est plus électronégatif que le carbone . par conséquent les orbitales atomiques de l'oxygène sont plus basses en énergie que celles du carbone .

Plus précisément  $E(2s, O) < E(2s, C)$  et  $E(2p, O) < E(2p, C)$

4. L'identification des orbitales repose d'une part sur leur symétrie  $\sigma$  ou  $\pi$  et d'autre part sur leur caractère liant ou anti-liant . Ces deux informations peuvent être déterminées à partir de leur représentation :

Une orbitale de symétrie  $\sigma$  présente l'axe de liaison comme axe de symétrie de révolution , elle résulte d'un recouvrement axial des orbitales atomiques .

Une orbitale de symétrie  $\pi$  est anti symétrique par rapport à un plan contenant l'axe de liaison ; elle résulte d'un recouvrement latéral des orbitales atomiques .

Une orbitale liante doit être développée dans la zone internucléaire et le recouvrement des orbitales atomiques doit y être en phase .

Une orbitale anti liante est développée dans la zone internucléaire mais le recouvrement des orbitales atomiques y est en opposition de phase . Une orbitale anti liante présente un plan nodal dans la zone internucléaire .

Enfin un recouvrement axial est plus faible qu'un recouvrement latéral ; il s'en suit une stabilisation des orbitales  $\sigma$  plus importante que pour les orbitales  $\pi$  .

Représentation	Caractéristiques	Attribution
A	Recouvrement axial Anti liante (interaction entre $2s$ , $2p_z$ )	$4\sigma$
B	Recouvrement axial liante (interaction entre $2s$ , $2p_z$ )	$3\sigma$
C	Recouvrement axial Anti liante (interaction entre $2s$ , $2p_z$ , $2s$ majoritaires)	$2\sigma$
D	Recouvrement axial liante (interaction entre $2s$ , $2p_z$ , $2s$ majoritaires)	$1\sigma$
E et F	Recouvrement latéral Anti-liantes	E : $\pi_x^*$ F : $\pi_y^*$
G et H	Recouvrement latéral liantes	G : $\pi_y$ H : $\pi_x$

5. La répartition des 10 électrons dans les orbitales selon l'énergie croissante conduit à  $1\sigma^2 2\sigma^2 \pi_x^2 \pi_y^2 3\sigma^2$

6. L'ordre de liaison se calcule selon  $i = \frac{1}{2}(n - n^*) = \frac{1}{2}(8 - 2) = 3$

Cette valeur est compatible avec la triple liaison C-O associée à la forme mésomère supposée la plus représentative .

7. La triple liaison peut être associée aux électrons décrits par les OM liantes les plus basses en énergie :  $1\sigma$  ,  $\pi_x$  ,  $\pi_y$  .

Il reste alors 2 électrons sur l'orbitale B ou  $3\sigma$ , cette orbitale est bien développée dans la **zone internucléaire** mais **faiblement** : cette orbitale peut être qualifiée de non liante. Par ailleurs elle est **beaucoup plus développée sur le carbone** que sur l'oxygène. En conclusion, les 2 électrons décrits par  $3\sigma$  peuvent être assimilés à un doublet non liant sur le carbone.

8. L'existence d'un moment dipolaire suppose une dissymétrie de charge entre les deux atomes, ce qui suppose une densité électronique plus importante sur l'un des deux atomes. Or dans le cadre du modèle des OM, la densité électronique autour d'un atome est reliée à la probabilité de présence dans la région autour de cet atome.

Enfin pour une OM s'écrivant  $OM = \sum C_i OA_i$ , la densité de probabilité de présence autour de l'atome  $i$  s'exprime selon  $C_i^2$ .

**Pour déterminer la densité de probabilité électronique autour du carbone on regarde alors le coefficient des orbitales atomiques sur toutes les orbitales moléculaires occupées.**

Il apparaît que ces OM occupées sont globalement plus développées sur le carbone que sur l'oxygène, d'où une charge  $\delta^-$  sur le C. Cependant ces OM restent développées sur l'oxygène, ce qui expliquerait le faible moment dipolaire.

### Sujet 3 (Centrale PC, 2021)

**Q11. Pour le fragment I—I étiré, le caractère  $\sigma$  des orbitales se justifie par le fait ces orbitales présentent la symétrie de révolution par rapport à l'axe de liaison.**

**L'orbitale  $\sigma$  est liante : elle résulte du recouvrement en phases de deux orbitales p de chacun des atomes I du fragment.**

**L'orbitale  $\sigma^*$  est anti-liante : elle résulte du recouvrement en opposition de phase des 2 orbitales p de chacun des atomes I.**

Le diagramme des OM de la figure 4 fait apparaître une interaction à 3 orbitales  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  et p.

Cette interaction doit conduire à 3 OM.

Ce sont les 3 OM représentées. Cependant, le diagramme ne fait pas apparaître de pointillés entre l'OM la plus basse en énergie et la  $\sigma^*$ , signifiant ainsi que la contribution de  $\sigma^*$  à cette OM est négligeable.

De même on peut constater que l'orbitale de fragment  $\sigma$  a une contribution négligeable à l'OM la plus haute en énergie.

Ainsi la BV (OM la plus haute en énergie) résulte d'un recouvrement en opposition de phase entre  $\sigma^*$  et p avec une contribution plus importante de  $\sigma^*$  (dissymétrie) que l'on peut représenter conventionnellement selon :



Cette représentation est conforme à l'OM obtenue par ORBIMOL sauf que la dissymétrie n'est pas respectée.

Pour la HO, on observe une différence notable : les calculs selon ORBIMOL conduisent à une orbitale non liante : on retrouve l'orbitale  $\sigma$  du fragment I—I étiré.

Pour le diagramme de la figure 4, les 3 orbitales  $\sigma$ ,  $\sigma^*$  et p contribuent à sa formation : les deux sources ne sont pas cohérentes.

*Remarque* : le diagramme des OM déterminé en utilisant comme fragments I2 étiré et l'ion iodure est celui présenté dans le TD 5. Le diagramme indiqué dans cet énoncé a été établi plutôt en considérant comme l'ion iodure et le fragment I2 constitué de deux atomes d'iode consécutifs.....

**Q12. Pour le diode les électrons responsables de la liaison sont décrits par l'orbitale  $\sigma$  liante.**

Pour l'ion triiodure, la HO résulte du recouvrement en opposition de phase de l'orbitale p et de cette orbitale  $\sigma$ , ainsi des électrons occupent une orbitale à caractère partiellement anti liant, ce qui contribue à affaiblir la liaison, d'où l'allongement observé.

**Sujet 4 : Autour des allènes ( X, PC, 2016)**

**Q20.** La première étape consiste à déterminer le nombre d'électrons du fragment méthylène  $\text{CH}_2$  en totalisant les électrons de valence du carbone et des 2 hydrogène :

$$4 + 2 \times 1 = 6 \text{ électrons.}$$

Ensuite, ces 6 électrons sont répartis dans les orbitales moléculaires en respectant les règles suivantes :

Les OM sont remplies par ordre d'énergie croissante

Une OM ne peut contenir au maximum que 2 électrons.

(Et si on disposait d'OM dégénérées, on les remplit en priorité avec des électrons à spins parallèles)

On en déduit la configuration électronique du fragment  $\text{CH}_2$  :  $\sigma_{\text{CH}_2}^2 \pi_{\text{CH}_2}^2 n_{\sigma}^2$

**Q21. Cf cours : OM de  $\text{AH}_2$  coudée**

Le caractère liant, non liant, anti-liant se déduit de la nature du recouvrement des orbitales pour les liaisons C-H... On notera que le nom donné aux orbitales moléculaires constitue un indice précieux.

Recouvrement en phase (coefficients du même signe) : liante

Recouvrement en opposition de phase (coefficients de signe opposé) : antiliante

OM	$\sigma_{\text{CH}_2}$	$\pi_{\text{CH}_2}$	$n_{\sigma}$	$n_p$
Caractère	Liant	liant	Non liante	Non liante

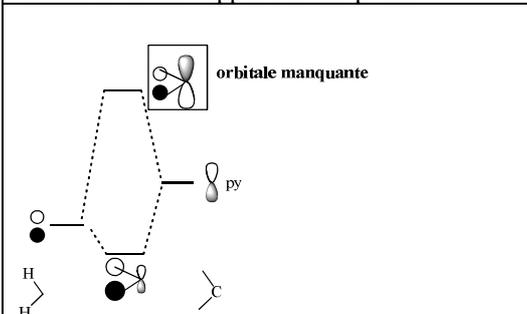
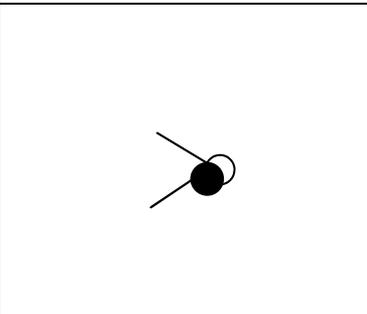
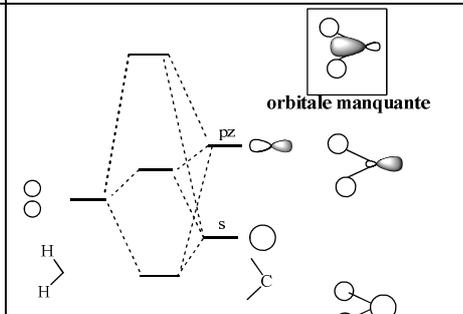
► Le caractère non liant de  $n_{\sigma}$  a été discuté en cours : on l'a attribué au très faible recouvrement possible compte tenu des contributions très faibles des orbitales de  $\text{H}_2$  et de A

Les OM du fragment  $\text{CH}_2$  ont été elles mêmes construites dans le cadre de la méthode des fragments : elles résultent des interactions entre les OM du fragment  $\text{H}_2$  ( $\sigma$  et  $\sigma^*$ ) et les OA de valence du carbone ( $2s$ ,  $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ ).

Initialement on dispose alors de  $2 + 4 = 6$  orbitales : leur interaction conduit par conséquent à 6 OM ; ainsi sur la figure 6, **il manque 2 orbitales**.

Par ailleurs la considération des symétries permet de prédire quelles sont les interactions possibles

Pour un fragment  $\text{CH}_2$  situé dans le plan yz :

$\sigma^*$ ne peut interagir qu'avec $p_y$	Aucune interaction possible pour $p_x$	$\sigma$ peut interagir simultanément avec $p_z$ et s
interaction à 2 orbitales sur « 2 centres » : il en résulte 2 orbitales, l'une résultant du recouvrement en phase, l'autre du recouvrement en opposition de phase	$p_x$ constituera une orbitale non liante, il s'agit de $n_p$	interaction à 3 orbitales.
		

**Q22.** Pour le fragment 2a, les OM ont été construites **en ne considérant que interactions entre les orbitales de  $\text{CH}_2$  ayant la même énergie** (interactions uniquement entre orbitales « identiques ». Par

exemple l'interaction entre les 2 orbitales  $\sigma_{\text{CH}_2}$  conduit aux orbitales  $\sigma_{\text{aCH}_2}$  (recouvrement en phase des 2  $\sigma_{\text{CH}_2}$ ) et  $\sigma_{\text{aCH}_2}^*$  (recouvrement en opposition de phase des 2  $\sigma_{\text{CH}_2}$ ).

**Q23.** On obtient sans difficulté :

	OA de valence du C	yz	xz	xy
	2s	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>S</b>
	2px	<b>A</b>	<b>S</b>	<b>S</b>
	2py	<b>S</b>	<b>A</b>	<b>S</b>
	2pz	<b>S</b>	<b>S</b>	<b>A</b>

**Q24.** Conformément aux indications de l'énoncé, les considérations des symétries conduisent aux possibilités d'interaction décrites dans le tableau suivant :

OM (2a)	OA du carbone pouvant interagir avec ...	Bilan des interactions	OM qui en résultent
$\sigma_{\text{aCC}}^*$	$2p_z$	Interaction à 3 orbitales $2p_z$ , $\sigma_{\text{aCC}}^*$ et $\sigma_{\text{aCH}_2}^*$	OM 1 ; OM 3 et OM 9
$\pi_{\text{aCC}}^*$	Aucune		
$\pi_{\text{aCC}}$	$2p_x$	Interaction à 3 orbitales $2s$ , $\sigma_{\text{aCC}}$ et $\sigma_{\text{aCH}_2}$	OM 2 ; OM 5 et OM 12
$\sigma_{\text{aCC}}$	$2s$		
$\pi_{\text{aCH}_2}^*$	aucune	OM sans interaction : $\pi_{\text{aCC}}^*$ et $\pi_{\text{aCH}_2}^*$	OM 8 et OM 6
$\pi_{\text{aCH}_2}$	$2p_y$		
$\sigma_{\text{aCH}_2}^*$	$2p_z$	interactions à 2 orbitales $\pi_{\text{aCH}_2}$ et $2p_y$	OM 4 et OM 10
$\sigma_{\text{aCH}_2}$	$2s$	interactions à 2 orbitales $\pi_{\text{aCC}}$ et $2p_x$	OM 7 et OM 11

Les orbitales liantes de type  $\pi$  de 2a donnent lieu à un recouvrement de type  $\pi$  avec les orbitales 2p du carbone.



Ces interactions conduisent aux orbitales responsables des 2 liaisons  $\pi$  dans l'allène final

**Q25.** On procède au remplissage des orbitales moléculaires pour 1a et 1b ; le nombre d'électrons à considérer est le nombre total d'électrons de valence : **12** pour l'éthylène étiré (2a ou 2b) et 4 pour le carbone central, soit 16 au total.

Pour déterminer la structure la plus stable, on utilise « la règle de la HO » : la structure la plus stable est celle pour laquelle la HO est la plus basse en énergie. ( cf cours diagramme de corrélation  $AH_2$  linéaire et  $AH_2$  coudée)

Structure 1a : la HO s'identifie à l'OM 8 d'énergie -7,6 eV

Structure 1b : la HO s'identifie soit à l'OM 7, soit à l'OM 8 d'énergie -10,1 eV

**Ainsi la structure 1b est bien la structure la plus stable**

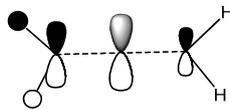
**Q26. L'OM<sub>j</sub>** présente une symétrie de type  $\pi$  ; elle ne peut résulter que de l'interaction entre orbitale présentant déjà une symétrie  $\pi$ , c'est-à-dire les orbitales  $\pi_b$  et  $\pi_b^*$ .

D'où les possibilités  $j = 4, 5, 7, 8, 9$  ou  $10$

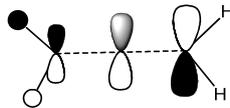
L'OM<sub>j</sub> doit être occupée, on élimine 9 et 10

De plus, on observe un recouvrement en phase entre l'orbitale 2p du carbone central et un fragment  $CH_2$  (celui pour lequel les orbitales de  $H_2$  n'interviennent pas) et un recouvrement en opposition de phase entre l'orbitale 2p et l'autre fragment  $CH_2$ .

Or, pour les orbitales 4,5 les plus basses en énergie, on doit avoir un recouvrement en phase entre l'orbitale 2p du carbone et l'orbitale  $\pi_b$ .



Remarque ; Pour les orbitales 9 et 10 les plus hautes en énergie, on doit avoir un recouvrement en opposition de phase entre l'orbitale 2p du carbone et l'orbitale 2p du fragment  $CH_2$  (partie ayant la plus grande contribution dans  $\pi_b^*$ )



Conclusion : **L'OM<sub>j</sub> est soit l'OM 7, soit l'OM 8 d'énergie -10,1 eV**

**L'OM<sub>k</sub>** présente une symétrie de type  $\sigma$  ; elle ne peut résulter que de l'interaction entre orbitales  $\sigma$  de 2b et orbitales 2s ou 2p<sub>z</sub> du carbone central.

Soit  $j = 1, 2, 3, 6, 11$  ou  $12$

L'OM<sub>j</sub> doit être occupée, on élimine 11 et 12

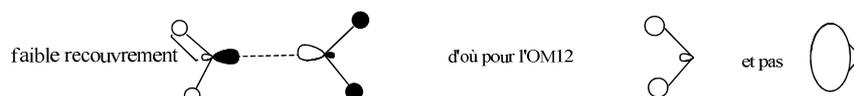
Par ailleurs, les coefficients sur les deux groupes  $H_2$  ne doivent pas être du même signe : elle doit être issue de  $\sigma_b CH_2^*$  et  $\sigma_b CC^*$ , soit  $j = 2$  ou  $6$  (ou  $12$ )

Les coefficients sur un groupe  $H_2$  et sur le carbone adjacent ne doivent pas avoir le même signe, ce qui signifie que  $\sigma_b CH_2^*$  ne doit pas avoir une grande contribution : on élimine  $j = 2$ .

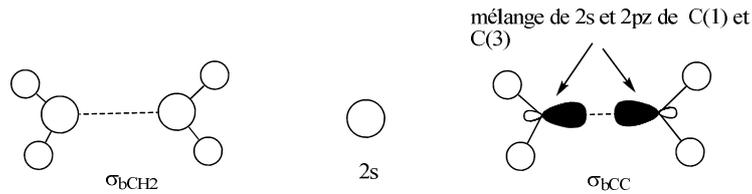
Conclusion

**L'OM k peut être identifiée à l'OM 6 d'énergie -14,8 eV**

Remarque : pour l'orbitale 12, l'orbitale  $\sigma_b CC^*$  est celle qui a la plus forte contribution et alors on n'a pas un fort recouvrement entre les orbitales 1s des H et celles du carbone voisin, ce qui n'est pas compatible avec la surface d'isodensité indiquée.



**Q27.** D'après le diagramme des OM ( figure 7 ), l'OM3 résulte de l'interaction entre les 3 orbitales  $\sigma_{bCH_2}$ ,  $\sigma_{bCC}$  et  $2s$  du carbone



$$\text{Soit } OM3 = C_1 \sigma_{bCH_2} + C_2 \sigma_{bCC} + C_3 2s$$

Ainsi si ces 3 orbitales sont prises en compte , on doit retrouver dans l'expression des termes relatifs à -1s des 4 H avec à priori le même coefficient pour les 4 .

-2s et  $2p_z$  des carbone C(1) et C(3) avec sensiblement les mêmes coefficients pour  $2s$  de C(1) et  $2s$  de C(3)

, les memes coefficients pour  $2p_z$  de C(1) et de C(3)

- $2s$  du carbone central C (2)

Ces attendus sont bien conformes à l'expression donnée : l'OM 3 résulte bien de l'interaction des 3 orbitales

**Q28.** D'après le principe de Pasteur , une substance optiquement active est chirale ( et inversement ) . D'autre part , par définition une espèce chirale est une espèce non superposable à son image dans un miroir .

Compte-tenu de l'étude orbitalaire précédente , les deux doubles liaisons ne se situent pas dans le même plan , d'où le couple d'énantiomères :

