

Cette épreuve est constituée de **trois exercices totalement indépendants**. Les téléphones doivent être **éteints et rangés**. **Aucun document** n'est autorisé.

Chaque résultat doit être impérativement encadré ou souligné.

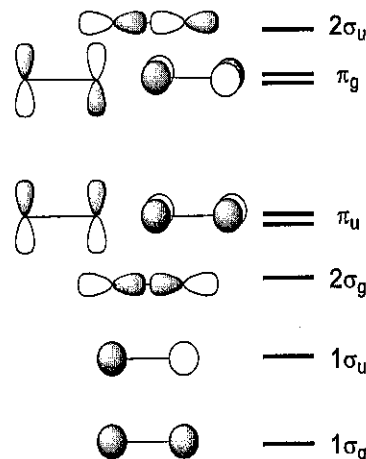
**Données :** Énergies des orbitales atomiques de valence de quelques éléments, exprimées en eV.

	H	C	N	O	F	Al	Si	P	S	Cl
$\epsilon(ns)$	-13,6	-19,2	-25,7	-33,8	-42,8	-10,7	-14,7	-18,9	-23,9	-29,2
$\epsilon(np)$		-11,8	-15,4	-17,2	-19,8	-5,7	-8,1	-10,6	-11,9	-13,8

H									He
Li	Be	B	C	N	O	F			Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl			Ar

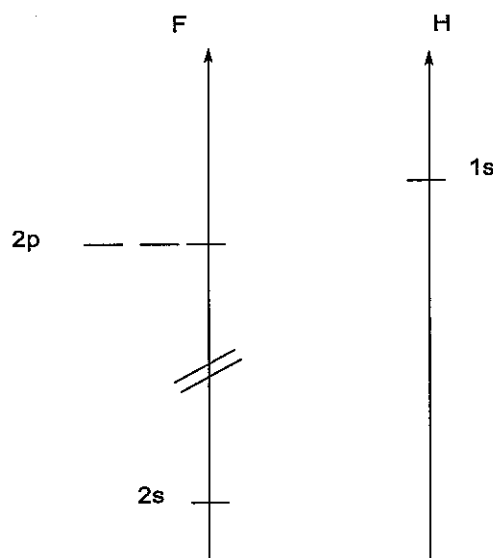
### I) Molécule FH [6pts]

- Quel est le groupe de symétrie de FH ? Indiquer de quelles RI les OA de F et de H sont bases dans ce groupe.
- On fournit ci-contre le diagramme d'interaction entre les OA de F et de H.
  - Justifier brièvement pourquoi on peut négliger l'interaction de l'OA 2s de F avec celle de H.
  - Recopier sur votre feuille et compléter le diagramme ci-dessous. Indiquer la forme des OM.
- Préciser le caractère  $\sigma$  (sigma) ou  $\pi$  (pi) de chaque OM.
- Préciser le caractère liant, non-liant ou antiliant de chaque OM. Placer les électrons dans ce diagramme.
- Le formalisme de Lewis est-il en accord avec les résultats obtenus dans le cadre de la théorie des OM ? Justifier.



### II) Molécules diatomiques homonucléaires [7 points]

- Questions de cours autour du dioxygène  $O_2$   
 Le diagramme d'orbitales moléculaires de  $O_2$  est donné ci-contre. On rappelle que c'est un diagramme non-corrélé dans lequel les orbitales  $2\sigma_g$  sont en dessous des  $\pi_u$ .
  - Recopiez les niveaux d'énergie sur votre copie (sans les dessins d'OM) et placer les électrons pour  $O_2$  dans les niveaux.
  - Quelle est la structure de Lewis de  $O_2$  ? Quels sont les points de désaccord entre cette structure et le diagramme d'orbitales moléculaires ?



- 2) On cherche à savoir si les molécules  $Al_2$ ,  $P_2$  et  $S_2$  ont des diagrammes corrélés ou non.
- Quelles sont les orbitales de valence de l'aluminium Al ?
  - Rappeler les orbitales moléculaires et les énergies des orbitales pour un diagramme moléculaire corrélé (comme celui de  $N_2$  par exemple).
  - On note les données expérimentales suivantes :

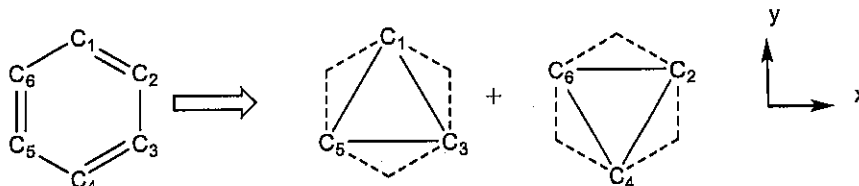
	$Al_2$	$P_2$	$S_2$
Spin	1	0	1
Distance interatomique (pm)	246,6	189,3	188,9

Expliquer en quoi ces données sont en accord avec le fait que le diagramme d'orbitales moléculaires de  $Al_2$  soit un diagramme corrélé.

- Peut-on trancher pour  $P_2$  et  $S_2$  ?
- En utilisant les énergies des orbitales atomiques de valence, expliquer pourquoi on peut raisonnablement penser que les diagrammes d'orbitales moléculaires de  $P_2$  et  $S_2$  sont corrélés.

### III) Orbitales moléculaires du système $\pi$ du benzène [7 points]

On considère le système  $\pi$  du benzène que l'on veut construire à l'aide de la méthode des fragments : on décompose le benzène en deux triangles équilatéraux  $C_1C_3C_5$  et  $C_2C_4C_6$ .



Chaque fragment est de symétrie  $D_{3h}$ . On se concentre seulement sur le système  $\pi$  qui se développe exclusivement sur les orbitales  $p_z$  des atomes carbone, qui seront simplement notées  $z_1, z_2, \dots$  par la suite.

- Justifier que l'on peut traiter séparément le système  $\pi$  et le système  $\sigma$  pour cette molécule.
- Pour le fragment  $C_1C_3C_5$ , les orbitales de symétrie issues des orbitales atomiques  $p_z$  sont bases des RI  $A_2''$  et  $E''$ .
  - De quelles RI les orbitales de symétrie issues des orbitales atomiques  $p_z$  sont-elles bases pour le fragment  $C_2C_4C_6$  ?
  - Indiquer la forme de l'orbitale  $\pi$  des fragments  $C_1C_3C_5$  et  $C_2C_4C_6$  bases de  $A_2''$ . Il n'est **pas** demandé (i.e. par obligatoire) de recalculer les coefficients de cette orbitale.
  - Les orbitales  $\pi$  bases de  $E''$  du fragment  $C_1C_3C_5$  sont :



Dessiner les orbitales correspondantes pour le fragment  $C_2C_4C_6$ , que l'on notera  $\varphi_1'$  et  $\varphi_2'$

- Justifier que l'orbitale  $\varphi_1$  du fragment  $C_1C_3C_5$  n'interagit qu'avec une seule orbitale du fragment  $C_2C_4C_6$ . Laquelle ?
- En déduire le diagramme d'interaction entre les orbitales des deux fragments.
- Indiquer la forme des orbitales  $\pi$  du benzène bases de  $A_2''$ .
- [Bonus] Indiquer la forme des orbitales  $\pi$  du benzène base de  $E''$ .