

1. Coudage de la molécule d'eau [10 points]

Les énergies des orbitales atomiques $1s$ de l'hydrogène (H) puis $2s$ et $2p$ de l'oxygène (O) valent respectivement $\varepsilon_{1s}^H = -13.6$ eV, $\varepsilon_{2s}^O = -32.3$ eV et $\varepsilon_{2p}^O = -15.8$ eV.

- a) [5 pts] Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires de la molécule d'eau dans sa géométrie **linéaire** (*i.e.*, non coudée). Pour ce faire on fera interagir les orbitales moléculaires du fragment H...H avec les orbitales $2p$ de l'oxygène (placé au centre du segment H...H). On expliquera pourquoi les orbitales $2s$ de l'oxygène peuvent *a priori* ne pas être prises en compte dans ce diagramme. Indiquer les orbitales moléculaires occupées et calculer l'ordre de liaison. Commenter le résultat.
- b) [5 pts] Indiquer et expliquer les modifications à apporter au diagramme obtenu précédemment dans le cas où la molécule d'eau est (même légèrement) **coudée**. Quel est l'impact du coudage sur l'énergie totale des électrons ? Calculer l'ordre de liaison dans la géométrie coudée et conclure.

2. Réaction de deux molécules d'hydrogène en théorie des orbitales moléculaires [11 points]

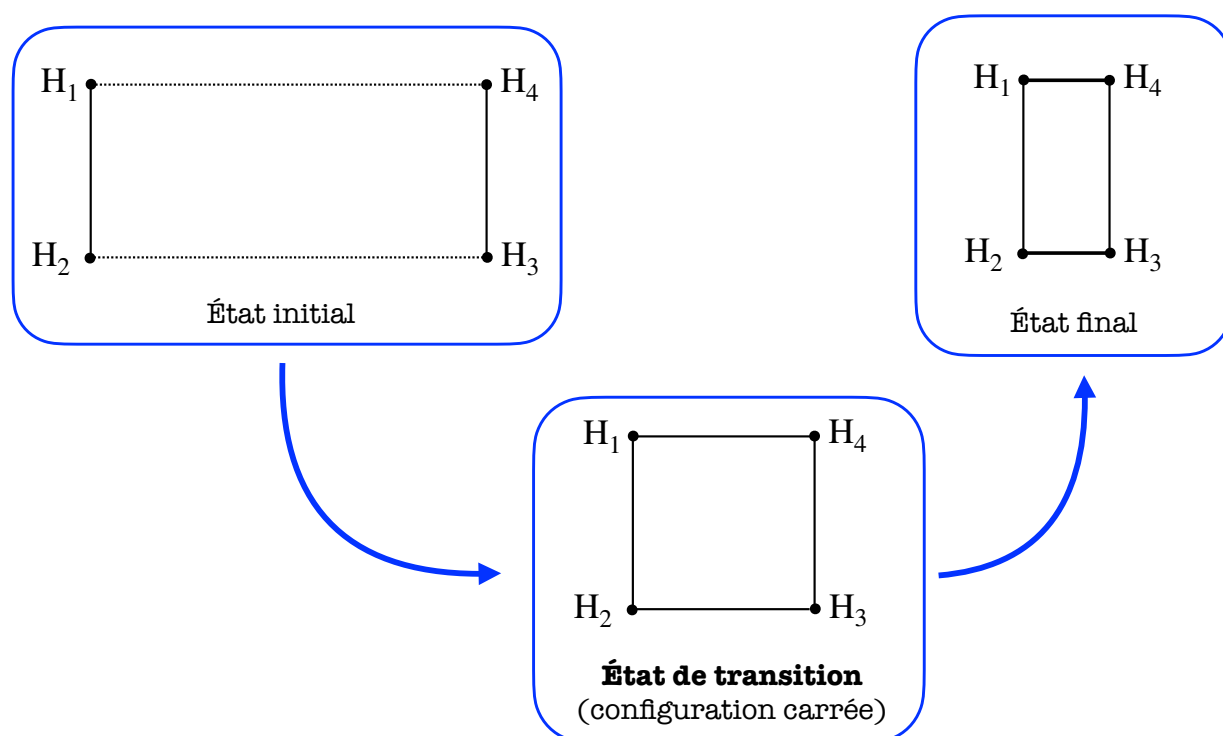


FIGURE 1 – Schéma de la réaction impliquant quatre atomes d'hydrogène (numérotés de 1 à 4).

On souhaite dans cet exercice construire le diagramme d'énergie des orbitales d'un système moléculaire simple composé de quatre atomes d'hydrogène (numérotés de 1 à 4, comme indiqué dans la Fig. 1) en configuration carrée. Cette dernière correspondant à l'état de transition d'une réaction détaillée dans la Fig. 1. Pour ce faire, on s'intéresse tout d'abord aux états initial et final de la réaction. La méthode de Hückel sera ensuite employée pour vérifier le diagramme obtenu.

- a) [2 pts] Construire le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du système dans son état initial (voir la Fig. 1) en faisant interagir les orbitales moléculaires des deux dimères H_1-H_2 et H_3-H_4 que l'on construira au préalable.
- b) [1 pt] Que devient le diagramme précédent dans l'état final (voir la Fig. 1) ?
- c) [1 pt] Dédire des deux questions précédentes le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires du système dans son état de transition (configuration carrée de la Fig. 1).
- d) [2 pts] On note $\{s_1, s_2, s_3, s_4\}$ la base formée par les orbitales atomiques $1s$ de chaque hydrogène (s_i étant l'orbitale centrée sur l'hydrogène H_i , où $i = 1, 2, 3, 4$). Expliquer pourquoi, dans cette base, la matrice hamiltonienne de Hückel du système dans sa géométrie carrée s'écrit

$$\underline{h} = \begin{bmatrix} \varepsilon & \beta & 0 & \beta \\ \beta & \varepsilon & \beta & 0 \\ 0 & \beta & \varepsilon & \beta \\ \beta & 0 & \beta & \varepsilon \end{bmatrix}, \quad (1)$$

où $\beta \sim - \int d\mathbf{r} s_1(\mathbf{r})s_2(\mathbf{r})$. Quelle est la valeur numérique de ε ?

- e) [5 pts] Vérifier que les orbitales moléculaires du système dans son état de transition se décomposent comme suit dans la base des orbitales atomiques et donner leurs énergies :

$$\varphi_1^M(\mathbf{r}) = s_1(\mathbf{r}) + s_2(\mathbf{r}) + s_3(\mathbf{r}) + s_4(\mathbf{r}), \quad (2)$$

$$\varphi_2^M(\mathbf{r}) = s_1(\mathbf{r}) + s_2(\mathbf{r}) - s_3(\mathbf{r}) - s_4(\mathbf{r}), \quad (3)$$

$$\varphi_3^M(\mathbf{r}) = -s_1(\mathbf{r}) + s_2(\mathbf{r}) + s_3(\mathbf{r}) - s_4(\mathbf{r}), \quad (4)$$

$$\varphi_4^M(\mathbf{r}) = -s_1(\mathbf{r}) + s_2(\mathbf{r}) - s_3(\mathbf{r}) + s_4(\mathbf{r}). \quad (5)$$

Comparer le diagramme obtenu par la méthode de Hückel avec celui construit à la question 2. c).