

- iii. Comment le système peut-il évoluer pour éviter la dissociation en deux fragments RR'C ? Ce degré de liberté était évidemment absent dans le cas de He₂.
- iv. Pourriez-vous sur le diagramme d'orbitales moléculaires expliquer le phénomène de *photo-isomérisation* ?
- v. On définit le rendement quantique Φ en comptant le nombre de molécules ayant subi l'isomérisation rapporté au nombre de molécules initialement présentes. Quelle est la valeur de Φ ?

3. La molécule LiH : calculs de charge de Mulliken

- (a) Donnez un schéma de Lewis et indiquez les orbitales atomiques en interaction.
- (b) Dans un premier temps, limitons-nous aux orbitales de type *s*.
 - i. Montrez qualitativement sur un diagramme la formation des orbitales moléculaires.
 - ii. Représentez ces orbitales moléculaires.
 - iii. On donne les éléments de matrice du déterminant séculaire avec des indices que l'on identifiera aux atomes de lithium et d'hydrogène : Résolvez le déter-

S_{12}	H_{11} (eV)	H_{22} (eV)	H_{12} (eV)
0,36	-13,6	-5,4	-6,0

minant séculaire et donnez la forme des orbitales moléculaires. *A posteriori*, justifiez que le terme impliquant le recouvrement ne pouvait pas être négligé (hypothèse que nous avons effectuée dans le cours pour simplement faciliter la présentation analytique des résultats !).

- iv. On définit les populations de Mulliken entre les atomes *i* et *j* de la manière suivante :

$$P_{ij} = (2 - \delta_{ij}) \sum_{OM,K} n_K S_{ij} c_{iK} c_{jK}.$$

Remarque : de manière plus générale, chaque contribution à la somme est pondérée par l'occupation de l'orbitale moléculaire considérée.

Calculez les populations P_{11} , P_{22} et P_{12} . Cette dernière est appelée *population de recouvrement*.

- v. Un calcul possible des charges électroniques atomiques consiste à distribuer $P_{12}/2$ sur chacun des deux atomes. Évaluez la charge totale sur les atomes H et Li.
- vi. La distance Li-H étant approximativement égale à 1,5 Å, évaluez le moment dipolaire μ dans l'approximation des charges ponctuelles. Un calcul sophistiqué donne $\mu \sim 2,2$ D. Expliquez cette différence.

- vii. Introduisez à présent les orbitales atomiques $2p$ dans le diagramme d'orbitales moléculaires. Justifiez pourquoi le moment dipolaire se trouve réduit par rapport à l'estimation précédente.

4. Diagramme de Walsh : introduction à la réactivité

- (a) On donne les valeurs des énergies orbitales de l'oxygène. Justifiez que l'on puisse écarter formellement le niveau $1s$.

	α_{1s}	α_{2s}	α_{2p}
énergie (eV)	-32	-15	-12

- (b) Considérons le fragment H_2 . Donnez les OM g et u de ce fragment. Quelle est la levée de dégénérescence ?
- (c) Positionnez les orbitales g et u et les orbitales atomiques de l'oxygène sur un même diagramme. Identifiez les interactions possibles.
- (d) Dressez le diagramme d'OM pour H_2O .
- (e) Reconnaissez-vous la structure de Lewis ?
- (f) On dit traditionnellement (et les conséquences sont importantes bien sûr) que l'eau est une molécule polaire. Pourriez-vous justifier cette affirmation ? Faites un schéma.
- (g) Examinons à présent la structure de l'eau en construisant un diagramme de Walsh. Cette représentation vise à suivre l'évolution des niveaux orbitales en fonction d'une déformation géométrique. Soit θ l'angle HOH.
- Connaissez-vous la valeur de θ ?
 - Partons de $\theta = 180$. Montrez qualitativement l'évolution des niveaux moléculaires lorsque θ s'écarte de la valeur 180.
 - Hypothèse : seule la variation énergétique de l'orbitale la plus haute occupée est pertinente. Qu'en est-il dans ce cas ?
 - Considérons que la déformation depuis $\theta = 180$ s'accompagne d'un "coût" élastique que l'on écrira $1/2k(\theta - 180)^2$ (hypothèse harmonique, k représentant la constante de force). Pourriez-vous déterminer en fonction des paramètres du problème la valeur optimale de θ , θ_{eq} ?

5. Méthode de Hückel simple : cas du butadiène

- (a) On s'intéresse au butadiène. Donnez un schéma de Lewis de cette molécule pour sa conformation *cis*.
- (b) Quelle est l'hybridation des atomes de carbone ? On se limitera dans la suite du problème au système π . L'énergie commune des orbitales atomiques est notée α .

- (c) La molécule est-elle plane ?
- (d) Hypothèses : nous supposons $S_{ij} = \delta_{ij}$, et $H_{ij} = \beta$ si les atomes i et j sont connectés, et $H_{ij} = 0$ sinon. Faites un schéma et adoptez une numérotation des atomes. Nous allons essayer de répondre à la question de la planéité du butadiène.
- i. Désignons par xy le plan de la molécule. Quelles sont les orbitales atomiques en interaction ?
 - ii. Considérez deux fragments éthylène F_1 et F_2 judicieux et disposez qualitativement les orbitales ainsi construites sur un diagramme énergétique.
 - iii. Identifiez les interactions possibles entre F_1 et F_2 .
- (e) Essayons d'être quantitatifs à présent.
- i. Donnez l'expression mathématique des OM des fragments F_1 et F_2 .
 - ii. Construisez les 2 déterminants séculaires 2×2 en utilisant les considérations de symétrie évoquées précédemment.
 - iii. Résolvez, et donnez les quatre énergies orbitales.
 - iv. Effectuez le remplissage électronique et donnez l'énergie E_π du système π .
 - v. Évaluez l'énergie de stabilisation π , $\Delta E = E_\pi - 4\alpha$.
 - vi. Que devient ΔE lorsque la conformation change. Donnez une représentation de Newman et introduisez un paramètre angulaire "naturel" θ . La conformation *cis* correspond à $\theta = 0$.
 - vii. Donnez la valeur de ΔE pour $\theta = 90$. Conclure quant à la planéité du butadiène.
 - viii. Définissez et évaluez enfin l'énergie de résonance.
- (f) Revenons sur la forme des OM. Pourriez-vous donner la forme qualitative des OM du butadiène ?
- (g) Vous constatez que les OM de valence (haute occupée et basse vacante) sont majoritairement développées sur les atomes extrêmes. Quelles conclusions pouvez-vous en tirer ?

6. Etude des complexes de métaux de transition octaédriques ML_6

- (a) Représentez un tel complexe ML_6 et choisissez un repère de telle sorte que les axes passent par les liaisons $M - L$.
- (b) On se limitera dans un premier temps aux liaisons σ en considérant que chaque ligand porte une orbitale de type s .
- i. Représentez les cinq orbitales $3d$ dans le système d'axes choisi.
 - ii. Classez les orbitales par symétrie en utilisant les plans xy , xz et yz .
 - iii. Formez les combinaisons linéaires de symétrie adaptée à partir des orbitales s .
 - iv. Retrouvez sur le diagramme l'éclatement octaédrique $t_{2g} - e_g$.

- (c) Imaginons à présent une déformation le long de l'axe z consistant à éloigner (ou à rapprocher) deux ligands, tout en préservant le centre d'inversion de la molécule. Comment évolue le diagramme d'orbitales moléculaires ?
- (d) Considérons un ion Fe^{2+} . Sachant que le numéro atomique du fer est $Z = 26$, donnez l'occupation des orbitales d de cet ion.
- (e) Cet ion est placé dans un champ de ligands σ . Effectuez le remplissage électronique. En notant P l'énergie de répulsion électron-électron, et Δ l'éclatement $t_{2g} - e_g$, donnez une condition (même approximative) pour que le système présente une multiplicité de spin maximale, soit quatre électrons célibataires et $S = 2$ (on parle d'état quintuplet).
- (f) Complétez le diagramme d'orbitales moléculaires en incluant les orbitales $4s$ et $4p$ du centre métallique.