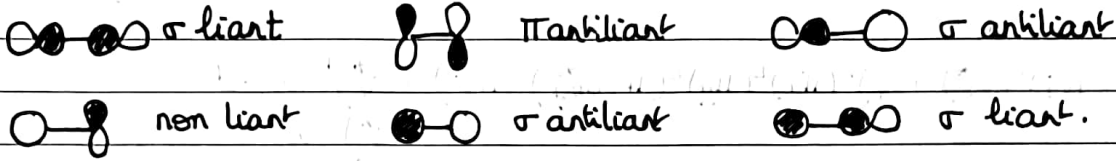
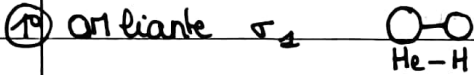


Correction TD construction des OM

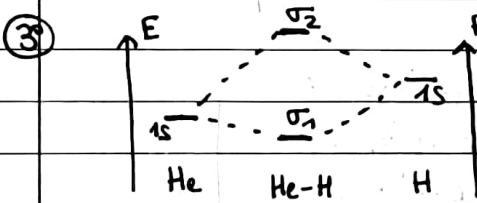
ex1 recouvrement d'OA



ex2 OM de l'ion  $\text{HeH}^+$



② OA  $1s(\text{He})$   $\oplus$  basse en energie que  $1s(\text{H})$  donc l'OM liante a une  $\oplus$  forte contribution sur He.



④  $\int_{\text{espace}} (\sigma_1)^2 d\tau = 1 \Leftrightarrow 0,877^2 + 0,202^2 + 2 \times 0,877 \times 0,202 = 1$   
 ou  $\int_{\text{espace}} (1s_{\text{He}})^2 d\tau = 1 = \int_{\text{espace}} (1s_{\text{H}})^2 d\tau$

d'où  $S = \frac{1 - 0,877^2 - 0,202^2}{2 \times 0,877 \times 0,202} = 0,536$  et  $S = \int_{\text{espace}} (1s_{\text{He}})(1s_{\text{H}}) d\tau$

ex3 autour du dioxygène

- ① cf cours diag non corrélé
- ② recouvrement latéral  $\pi_x \pi_x^* \pi_y \pi_y^*$  recouvrement axial  $\sigma_s \sigma_s^* \sigma_z \sigma_z^*$
- ③  $\text{O}_2 : (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$  paramagnétique
- ④  $\text{O}_2^+ : (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$  paramagnétique
- $\text{O}_2^- : (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$  paramagnétique
- $\text{O}_2^{2-} : (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$  diamagnétique

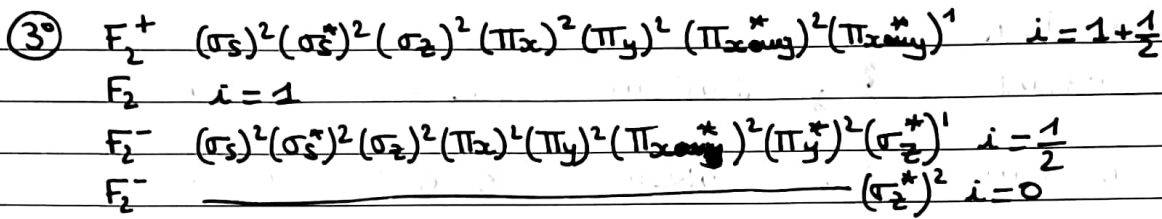
⑤

composé	$\text{O}_2^+$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2^-$	$\text{O}_2^{2-}$
ordre de liaison	$2 + \frac{1}{2}$	2	$1 + \frac{1}{2}$	1

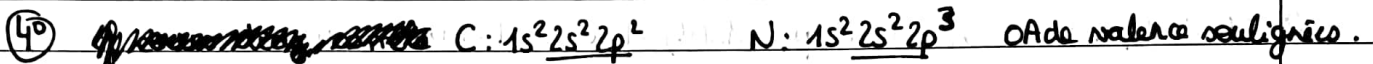
quand l'ordre de liaison diminue, la longueur de liaison augmente et l'énergie de liaison diminue

ex4 analyse des molécules diatomiques de la 2<sup>ème</sup> période

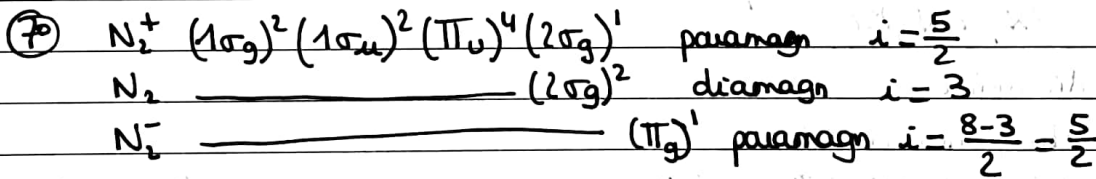
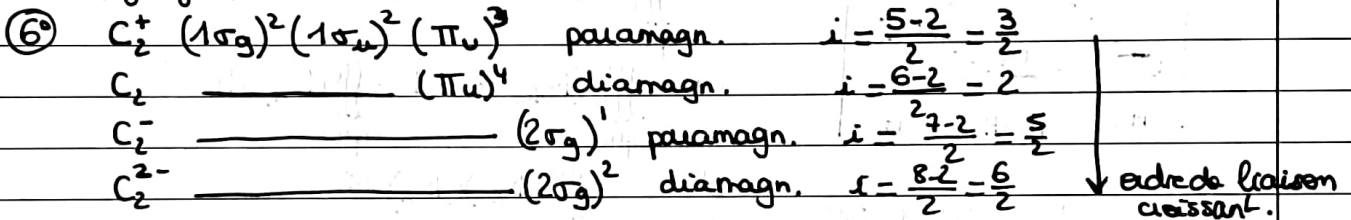
- ① cf cours diag non corrélé
- ②  $\text{F}_2 : (\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$   $i = \frac{8-6}{2} = 1$   
 diamagnétique liaison simple covalente entre F et F.



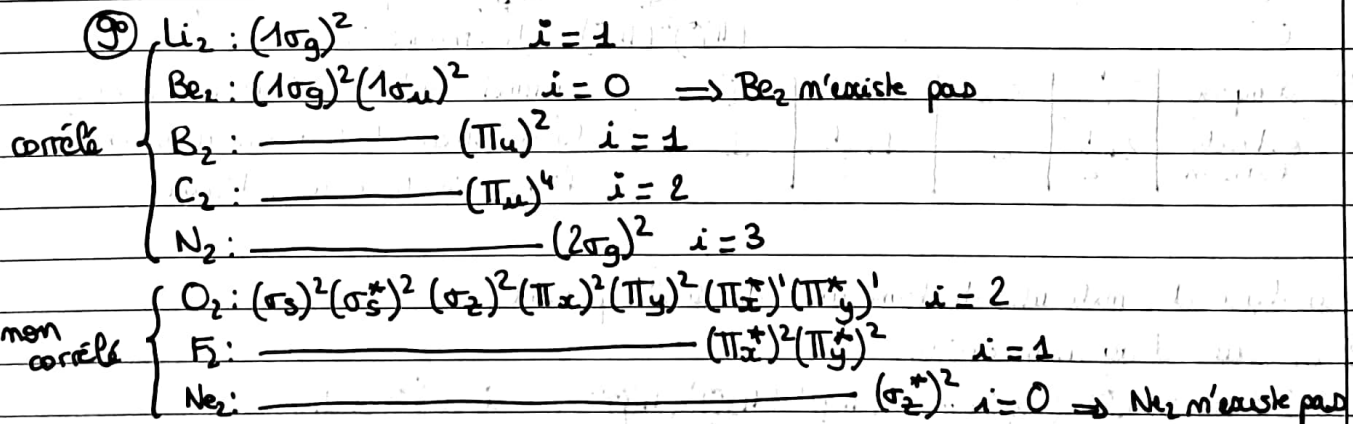
$F_2^-$  ne peut exister car déstabilisation forte que la stabilisation.  
 longueur de liaison croissante :  $F_2^+ < F_2 < F_2^-$



⑤° diag corréle  $\neq$  de celui de  $O_2$  et  $F_2$  car interaction  $2s-2p_z$  non négligeable.



⑧° l'ordre de liaison de  $N_2$  est le grand, la longueur de liaison N/N va augmenter par ionisation en  $N_2^+$  ou  $N_2^-$ .



quand l'ordre de liaison augmente, la longueur de liaison diminue et l'énergie de liaison augmente ( $\Delta$  la longueur de liaison dépend également de la taille de l'atome :  $r(A) > r(B)$ )

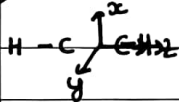
ex 9 dihalogènes

- 1° cf cours diag de  $ClF$  (remplacer  $Cl$  par  $Br$  avec  $4s$   $4p$ )  
 $i=1$   $(1\sigma)^2 (2\sigma^*)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 (\pi_y^*)^2$
- 2° BV correspond à  $4\sigma^*$  antiliante de symétrie  $\sigma$   
 plus développée sur  $Br$  qui a des OA de départ  $\oplus$  hautes en énergie que  $F$ .  
 $Br$  à gauche  $F$  à droite.
- 3° OM  $\pi_x$  liante de symétrie  $\pi$   
 si diag corrélé, l'OM en position 4 est de symétrie  $\sigma$  donc ou dig non corrélé  
 (pas de "mélange" s-p sur l'OM  $4\sigma^*$ )

ex 12 construction du diag d'OM de l'éthyne.

- 1°  $H-C\equiv C-H$  géométrie linéaire.
- 2° orbitales de fragment permettant de construire les OM de type  $\sigma$  :  $1\sigma$  /  $2\sigma$  /  $3\sigma$
- 3°  $\pi$  :  $\pi_x$  /  $\pi_y$

4° choix du repère

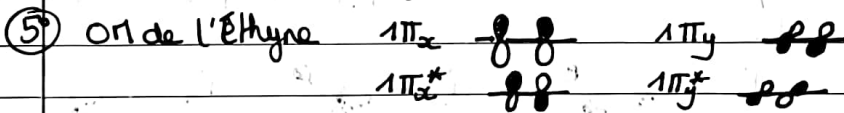


analyse des recouvrements par symétrie

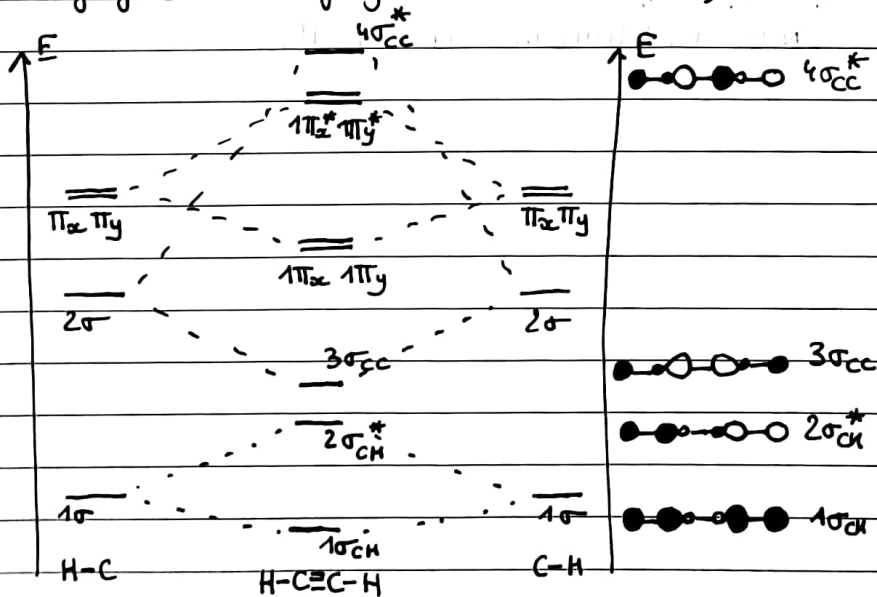
	$\pi_x$	$\pi_y$
$xOy$	/	/
$xOz$	S	AS
$yOz$	AS	S

2 interactions à 2 orbitales:

$-\pi_x / \pi_x$   
 $-\pi_y / \pi_y$



6° on néglige la  $3\sigma$  du fragment C-H (antiliante)



7° config. élect. éthyne :  $(1\sigma_{CH})^2 (2\sigma_{CH}^*)^2 (3\sigma_{CC})^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2$   
 2 liaisons C-H      liaison triple  $C\equiv C$

ex 13 construction du diag d'OM de l'ion ammonium.

1°  $\psi_1$  liante  $\psi_2/\psi_3/\psi_4$  antiliantes

2°

	$\phi_1$	$\phi_1'$	$\phi_2$	$\phi_2'$
$P_1$	S	S	S	A
$P_2$	S	S	A	S

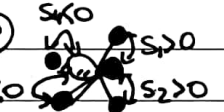
3° recouvrement non nul pour  $\phi_1$  et  $\phi_1'$  → interaction possible

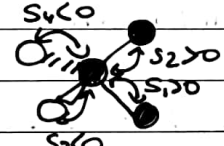
$\phi_2$  et  $\phi_2'$  n'ont pas la même symétrie → pas d'interaction possible.

4° dans l'ordre du tableau OM  $\phi_2' = \psi_4$  |  $\psi_1$  |  $\psi_2$  |  $\phi_2 = \psi_3$

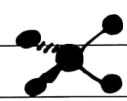
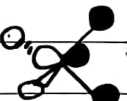


5°

	$\psi_1$	$\psi_2$	$\psi_3$	$\psi_4$	$\Delta$	$P_x$	$P_y$	$P_z$
$P_1$	S	S	A	S	S	S	S	A
$P_2$	S	S	S	A	S	A	S	S

6°   $S_1 + S_2 = -S_3 - S_4$  ) recouvrement nul!  
 ⇒  $\psi_1$  et  $\psi_4$  ne peuvent interagir

 pour les mêmes raisons,  $\psi_2$  et  $\psi_3$  ne peuvent interagir

7° d'après 5° et 6° interactions possibles :  $\psi_1 - \Delta$   $\psi_2 - P_y$   $\psi_3 - P_z$   $\psi_4 - P_x$   
 4 interactions à 2 orbitales

8°  $\psi_1$   liante  $\psi_2$   liante  $\psi_3$   liante  $\psi_4$   liante

9° config élect :  $(\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^2 (\psi_4)^2$   
 → 4 OM liantes représentant les 4 liaisons simples N-H.