

Exercice 0 :

PAS d'interaction	Interaction		
S = 0	S ≠ 0		
	S > 0 ⇒ liante	S < 0 ⇒ antiliante	S ≈ 0 NON liante
	S le long de la liaison : S axial ⇒ σ	S perpendiculaire à la liaison : S latéral ⇒ π	

	a	b	c	d	e	f	g
S	S < 0 axial	S ≈ 0	S = 0	S < 0 Latéral	S = 0	S > 0 Latéral	S > 0, axial
interaction	σ*	NON liante	Pas d'interaction	π*	Pas d'interaction	π	σ

Exercice 1 :

1)

molécule	Configuration électronique	Para/dia	i
Li ₂	σ _{2s} ²	Dia	1
Be ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2}	Dia	0
B ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} π _x ¹ π _y ¹	Para	1
C ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} π _x ² π _y ²	Dia	2
N ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} π _x ² π _y ² σ _{2pz} ²	Dia	3
O ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*1} π _y ^{*1}	Para	2
F ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*2} π _y ^{*2}	Dia	1
Ne ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*2} π _y ^{*2} σ _{2pz} ^{*2}	dia	0

Seules les molécules Ne₂ et Be₂ n'existent pas puisque leur indices de liaisons valent 0.

2) On remarque que plus l'indice de liaison plus la liaison est forte (D grand) et courte.

Rmq : si on regarde les espèces qui possèdent i=1. On observe que Re(F₂) < Re(B₂) < Re(Li₂). En effet l'expansion spatiale des OA de Li est plus importante (OA plus diffuses) que celle de F. Le recouvrement est donc meilleur avec F qu'avec Li.

Exercice 2 :

molécule	Configuration électronique	i
O ₂ ⁺	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*1} π _y ^{*0}	2.5
O ₂	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*1} π _y ^{*1}	2
O ₂ ⁻	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*2} π _y ^{*1}	1.5
O ₂ ²⁻	σ _{2s} ² σ _{2s} ^{*2} σ _{2pz} ² π _x ² π _y ² π _x ^{*2} π _y ^{*2}	1

On remarque que plus l'indice de liaison plus la liaison est forte (D grand) et courte.

Exercice 3 :

1) NO N_v=5+6=11, cette molécule est nécessairement paramagnétique puisqu'elle possède un nombre impair d'e-. Il y a donc au moins 1 e- non apparié.

2) NO : σ_{2s}²σ_{2s}^{*2} π_x²π_y²σ_{2pz}² π_x^{*1}

3) La dernière sous couche est antiliante, si on ajoute 1 e- on affaiblit la liaison, si on en enlève 1 on renforce le caractère liant : la liaison est plus forte ⇒ il faut en enlever 1 électron.

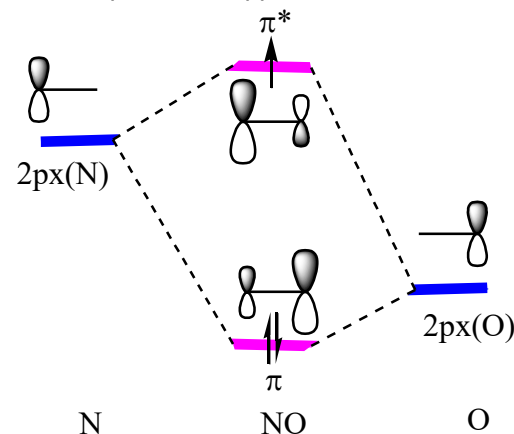
4) i(NO)=5/2=2.5

d'où i(N₂) > i(NO) > i(O₂)

soit D(N₂) > D(NO) > D(O₂)

et Re(N₂) < Re(NO) < Re(O₂)

5) L'e- se trouve sur une π*. Elle est la combinaison antiliante des 2px de N et O. Or O étant plus électronégatif que N, les OA de O sont plus basses en énergie. Donc la π sera plus développée sur O et la π* sur N.



Donc l'électron célibataire est plus localisé sur N.

6) Les formes de Lewis les plus probables sont celles pour lesquelles les règles suivantes sont respectées par ordre décroissant :

1. La règle de l'octet est au maximum respectée pour les atomes de la deuxième période (ex CO), et en particulier pour les atomes les plus électronégatifs.

2. Les charges négatives sont davantage attribuées aux atomes les plus électronégatifs.

3. La séparation des charges est minimale (la somme des valeurs absolues des charges est minimale), en particulier les atomes de la troisième période préfèrent une hypervalence à une séparation de charge entre eux et l'atome attaché.

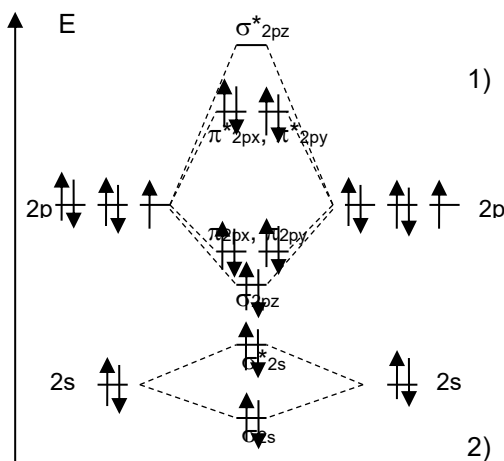
La plus probable est donc la forme 1.

La forme 2 ne vérifie pas la règle 1. règle de l'octet non respectée pour O (9 e- autour de O)

La forme 3 ne vérifie pas la règle 3. trop de séparation de charge.

7) D'après 4 : la liaison a pour indice 2.5, il est impossible d'avoir une représentation de Lewis de cette liaison qui est donc en désaccord avec la description orbitale.

D'après 5 : l'e- célibataire est sur le N, ce qui est bien en accord avec la forme 1.



Exercice 4 :

1) Configuration e-nique de F : $1s^2 2s^2 2p^5$

Configuration e-nique de F : $\sigma_s^2 \sigma_s^*^2 \sigma_z^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^*^2 \pi_y^*^2$

L'énergie d'ionisation consiste à arracher l'e- le plus accessible, soit un 2p pour F ou un π^* pour F₂.

Or d'après le diagramme ci-contre, on voit que les e- π^* sont plus haut en énergie que les 2p, ils sont donc plus facilement arrachables d'où un PI plus faible pour F₂.

2) N : $1s^2 2s^2 2p^3$ et N₂ : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^*^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \sigma_{2p}^2$

Or d'après le diagramme de l'ex 1 (corrélé) $E(\sigma_{2p}) < E(2p_N)$

Donc les e- les plus faciles à arracher sont les 2p : **PI(N) < PI(N₂)**

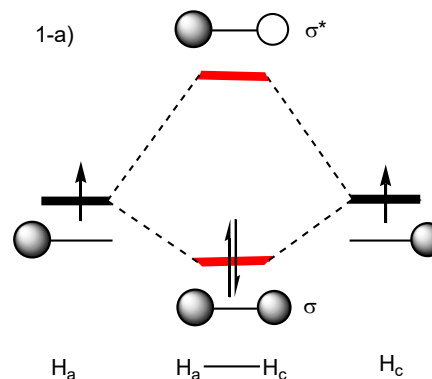
3) O : $1s^2 2s^2 2p^4$ et O₂ : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^*^2 \sigma_{2p}^2 \pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^*^1 \pi_y^*^1$

Or d'après le diagramme de l'ex 1 (NON corrélé) $E(\pi^*) > E(2p_O)$

Donc les e- les plus faciles à arracher sont les π^* : **PI(O) > PI(O₂)**

Exercice 5 :

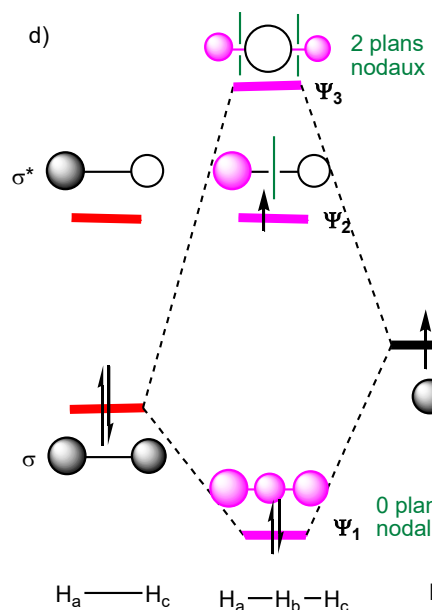
1-a)



b) Pour H_b on considère son OA de valence : 1s

c) seule la σ possède un recouvrement non nul avec la 1s(H_b)

d)



e) Ψ_1 est liante ; Ψ_2 est NON-liante ; Ψ_3 est antiliante

f) Plus l'OM possède de plans nodaux moins elle est stable, l'ordre est donc bien cohérent.

g) $\Psi_1^2 \Psi_2^1$

a) Ψ'_2 possède 1 gros recouvrement antiliant

Ψ_3 possède 2 recouvrements antiliants moyens + 1 recouvrement liant faible qui compense une partie des antiliants. Donc on peut comprendre que ces 2 OM soient dégénérées.

b)

OM H_3	Ψ_1	Ψ_2	Ψ_3
OM fragment	$\sigma + 1s$	σ^*	$\sigma - 1s$

c) $\Psi_1^2 \Psi_2^1$

Si H_3 perd 1 e- ce sera celui de Ψ_2 qui est antiliante $\Rightarrow H_3^+$ est stabilisé

Si H_3 gagne 1 e- ce sera dans Ψ_3 qui est antiliante $\Rightarrow H_3^-$ est déstabilisé

$\Rightarrow H_3$ a tendance à perdre 1 e-

Exercice 6 :

1. H ($Z = 1$) : $1s^1$ N ($Z = 7$) : $1s^2 2s^2 2p^3$

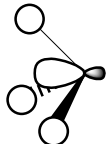
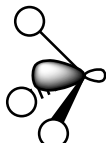
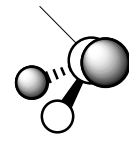
2. On prend en compte les OA de valence : $1sH$ (1), $2sN$ (1) et $2pN$ (3).

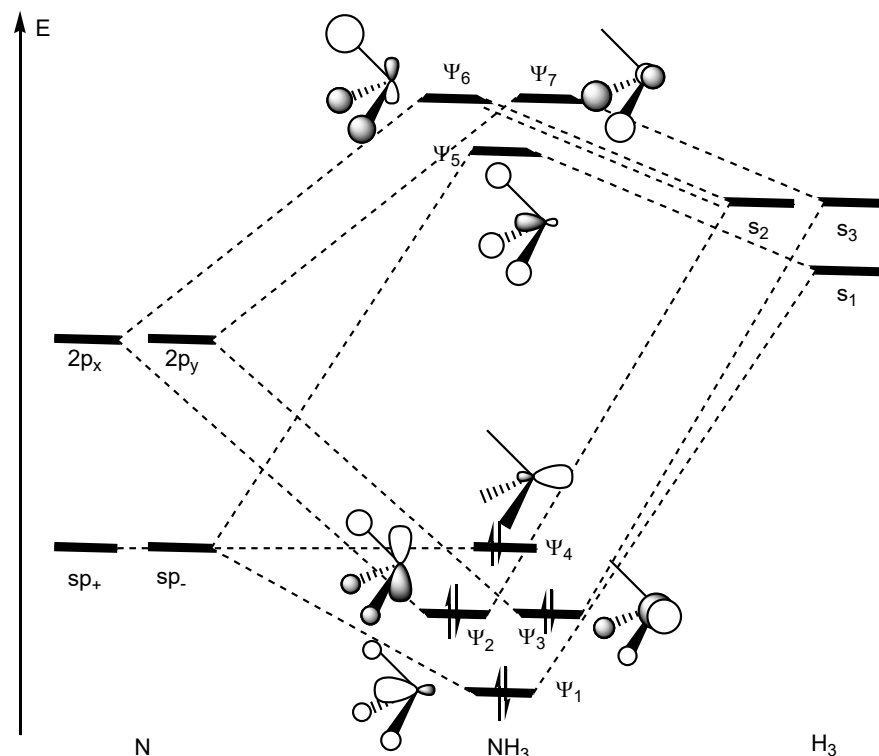
3. 5 OA donnent 5 OM.

4. Les orbitales hybrides sp_+ et sp_- proviennent de la combinaison entre l'OA $2s$ et l'OA $2p_z$.

5. L'énergie d'une OA ne dépend que de n et ℓ (mais pas de m_ℓ) donc les OA $2p_y$ et $2p_x$ ont même énergie.

6. sp_+ possède un tout petit lobe dirige vers les 3 H, on néglige l'interaction avec s_1 . sp_+ n'interagit pas. Cela donne l'OM non liante.

	sp_+	sp_- avec s_1	$2p_x$ avec s_2	$2p_y$ avec s_3
type	NON liante	$\sigma(NH)$	$\sigma(NH)$	$\sigma(NH)$
CL liante				
CL antiliante				



8. On ne place que les e- de valence : soit $5+3 = 8$ e-

La configuration est donc $\Psi_1^2 \Psi_2^2 \Psi_3^2 \Psi_4^2$. Or les OM Ψ_1, Ψ_2, Ψ_3 sont de type $\sigma(NH)$ et correspondent donc aux 3 liaisons NH de la formule de Lewis et Ψ_4 est nl, ce qui correspond au dnl sur le N de la formule de Lewis. Il y a donc bien cohérence entre les descriptions de Lewis et orbitaire.

Exercice 7 :

1)

	liante	Anti-liante	Non-liante
orbitales	$1a_1, 1e$	$2e, 3a_1$	$2a_1$

2) Lors de la pyramidalisation, l'angle HAH devient plus fermé : il passe de 120° pour AX_3 à $109,5^\circ$ pour la pyramide du type tétraédrique

Le recouvrement donc les interactions entre les H sont donc plus forts dans la forme pyramidale.

- Dans $1a_1$, le recouvrement est positif : l'OM devient plus liante, son énergie est plus faible dans la forme pyramidale.
- Dans $2e$, le recouvrement est négatif : l'OM devient plus antiliante, son énergie est plus haute dans la forme pyramidale.
- Dans $2a_1$, on passe d'une OM purement non-liante dans la forme plane, à une OM non-liante avec un léger caractère liant dans la forme pyramidale : son énergie est plus basse dans la forme pyramidale.

3)

	Nv	Plus haute occupée : HO	Géométrie attendue	Structure de Lewis	Géométrie attendue en VSEPR
BH ₃	6	1e	Linéaire		AX ₃ : linéaire
NH ₃	8	2a ₁	Pyramidale		AX ₃ E ₁ : Pyramidale
CH ₃ ⁺	6	1e	Linéaire		AX ₃ : linéaire
CH ₃ ⁻	8	2a ₁	Pyramidale		AX ₃ E ₁ : Pyramidale

Les 2 modèles sont bien compatibles.

Ex 8 :

1) On peut envisager 2 fragments CH₃
(éventuellement H₆ + C₂, mais il faudrait construire H₆...)

2)

	φ_A	φ_B	φ_C
Liaison CC	π liante	σ liante	σ antiliante
Liaison CH	σ antiliante	σ liante	σ antiliante

3) Plus le caractère antiliant est prononcé, moins l'OM est stable, plus elle est haute en énergie :

$$\Rightarrow E(\varphi_C) > E(\varphi_A) > E(\varphi_B)$$

4)

OM	Représentation schématique	Orbitales fragments
φ_A		
φ_B		
φ_C		