

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}

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.

3) 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)

Exercice 4 :

1) Configuration e-nique de F :

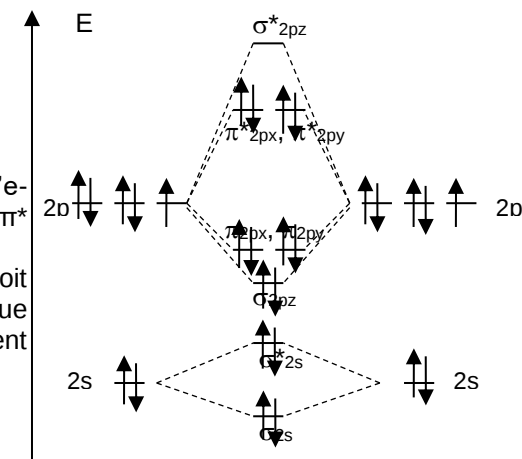
1s²2s²2p⁵

Configuration e-nique de F :

σ_s²σ_s^{*2}σ_z²π_x²π_y²π_x^{*2}π_y^{*2}

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

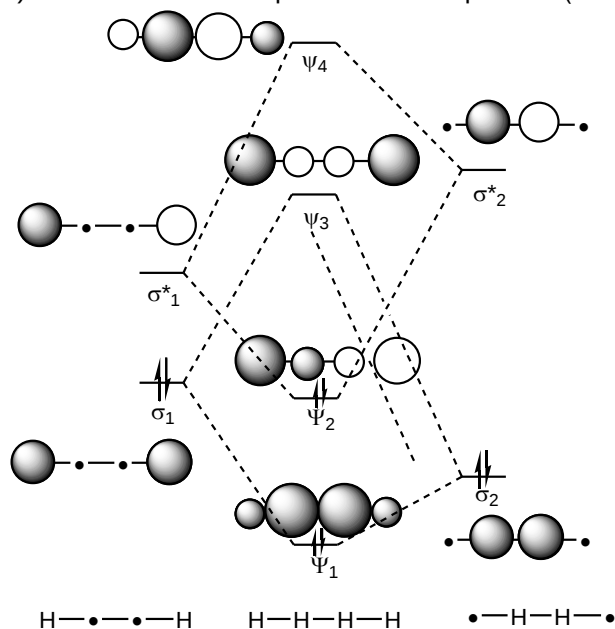
Or d'après le diagramme ci-contre, on voit que les e- π* sont plus haut en énergie que les 2p, ils sont donc plus facilement arrachables d'où un PI plus faible pour F₂.



2) N : $1s^2 2s^2 2p^3$ et N_2 : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \pi_{x^2} \pi_{y^2} \sigma_{2p_z}^2$
 Or d'après le diagramme de l'ex 1 (corrélé) $E(\sigma_{2p_z}) < E(2p_N)$
 Donc les e- les plus faciles à arracher sont les 2p : **$PI(N) < PI(N_2)$**
 3) O : $1s^2 2s^2 2p^4$ et O_2 : $\sigma_{2s}^2 \sigma_{2s}^{*2} \sigma_{2p_z}^2 \pi_{x^2} \pi_{y^2} \pi_{x^1} \pi_{y^1}$
 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^* : **$PI(O) > PI(O_2)$**

Exercice 5 :

1-a) La stabilisation et la déstabilisation des OM de H_2 (cas de 2 OA identiques) dépend de la valeur de l'intégrale de recouvrement S. Or dans le cas où les H sont éloignés, S est plus faible que si les atomes étaient proches. Donc la σ_1 est moins stabilisée que la σ_2 et la σ_1^* est moins déstabilisée que la σ_2^* .
 b) Plus le nombre de zones antiliantes (plans nodaux) est important moins l'OM est stable (plus haute en énergie elle sera).
 Donc $\psi_1 = A$ (0 plan nodal) ; $\psi_2 = C$ (1 plan nodal) ; $\psi_3 = D$ (2 plans nodaux) et $\psi_4 = B$ (3 plans nodaux).
 c) La CLOA est donné par les traits en pointillés (cf diagramme d'OM)



d) L'OM sera plus développée sur l'OM fragment qui lui a donné naissance la plus proche en énergie.

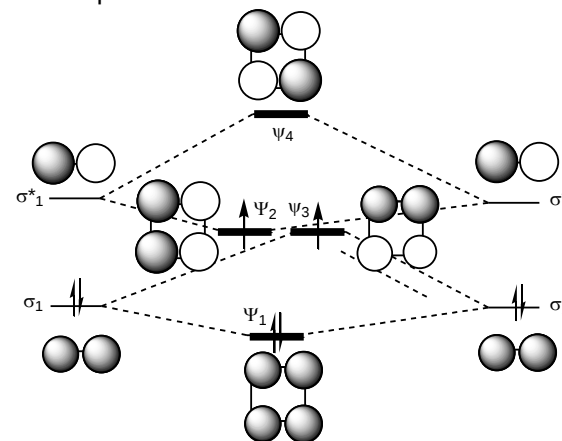
Donc ψ_1 et ψ_3 sont une CL de σ_1 et σ_2 , ψ_1 est plus proche énergétiquement de σ_2 donc elle sera plus développée sur σ_2 cad sur les atomes centraux et inversement pour ψ_3 plus développée sur σ_1 donc sur les atomes extrémaux.

Même raisonnement pour ψ_2 et ψ_4 CL de σ_1^* et σ_2^* .

e) Configuration e-nique : $\psi_1^2 \psi_2^2$ car H_4 possède 4 e- de valence. Tous les e- sont appariés la molécule est donc diamagnétique.

2) a) Les OM fragments σ_1 et σ_2 ont une symétrie adaptée pour que leur recouvrement soit non nul et qu'elles puissent interagir, de même pour σ_1^* et σ_2^* .

b) Les OM ψ_2 et ψ_3 sont dégénérées car elles sont identiques à une rotation de 90° près.



c) Configuration électronique : $\psi_1^2 \psi_2^1 \psi_3^1$ (Règle de Hund). Il y a donc 2 e- célibataires la molécule de H_4 plan carrée est donc paramagnétique.

Exercice 6 :

a)	liante	NON liante	Anti-liante
OM	$1a_1, 1b_2$	$2a_1, 1b_1$	$3a_1, 2b_2$

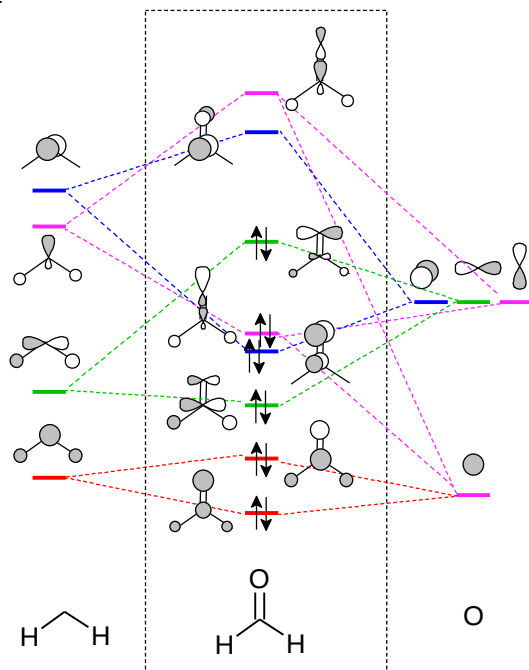
b) Le recouvrement est moins fort lorsque la molécule est coudée. Dans le cas de l'OM $1b_2$ le recouvrement étant positif, l'OM est moins liante : elle est déstabilisée. Le raisonnement est inversé avec $2b_2$ qui devient moins anti-liante lorsqu'elle est coudée et donc stabilisée.

c)

	BeH ₂	BH ₂ ⁺	BH ₂ ⁻	CH ₂	H ₂ O
N _v	4	4	6	6	8
HO	1b ₂	1b ₂	2a ₁	2a ₁	1b ₁
Géométrie d'après Fukui	Linéaire	linéaire	coudée	coudée	Conclusion impossible
Structure de Lewis	$\text{H}-\text{Be}-\text{H}$	$\text{H}-\text{B}^+-\text{H}$	$\text{H}-\text{B}^--\text{H}$	$\text{H}-\text{C}-\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$
VSEPR, Géométrie	AX ₂ linéaire	AX ₂ linéaire	AX ₂ E ₁ coudée	AX ₂ E ₁ coudée	AX ₂ E ₂ coudée
Cohérence	Bonne	Bonne	Bonne	Bonne	Hypothèse de FUKUI insuffisante

Exercice 7 :

1-



2- La question peut s'avérer complexe car il y a plusieurs liaisons dans la molécule. Une OM peut alors être à la fois de type σ pour les liaisons C-H et π pour la liaison C=O (comme les OM ψ_3 et ψ_6). Lors de la méthode des fragments, on crée la liaison CO, on s'intéressera donc à cette liaison.

OM	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8
type	σ	σ^*	π	π	Un peu σ NL	Un peu π^* NL	π^*	σ^*

3- configuration e-nique : $\psi_1^2 \psi_2^2 \psi_3^2 \psi_4^2 \psi_5^2 \psi_6^2$

N'ayant aucun e- célibataire, la molécule est diamagnétique.

4- attention la molécule n'est pas diatomique, le calcul de i ne donne pas d'information puisqu'il donne la multiplicité de la liaison et que la molécule comporte 3 liaisons !

ψ_1 porte 2 gros lobes de même signe sur C et O : elle correspond à la liaison sigma entre C et O.

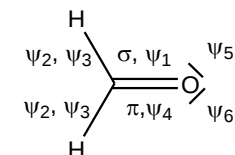
ψ_2 et ψ_3 portent 3 gros lobes de même signe sur C et les H: elles correspondent aux liaisons C-H délocalisées.

ψ_4 correspond à la liaison π CO.

ψ_5 et ψ_6 correspondent aux doublets non liants sur le O, cela ne se voit pas très bien car la représentation en CLOA des OM n'est pas simple... Voici l'allure des vraies OM :

	ψ_5	ψ_6
Représentation en courbes d'isodensité		
Représentation en CLOA		

Les contributions sur C sont quasi-négligeables d'où le caractère non liant. D'où une interprétation proche de Lewis :

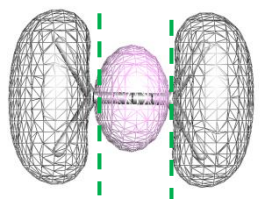
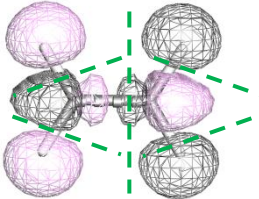
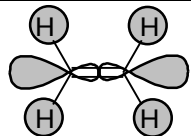
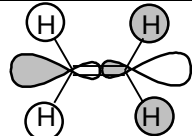
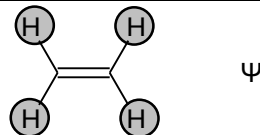
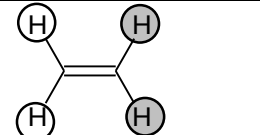
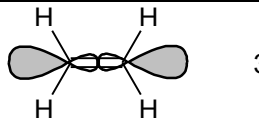
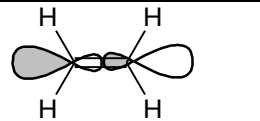
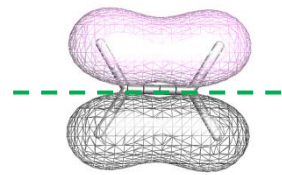
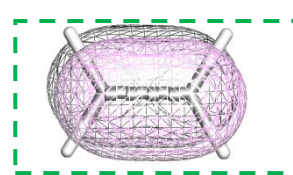
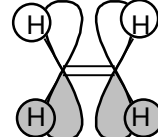
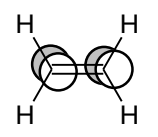


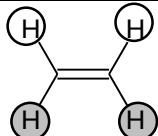
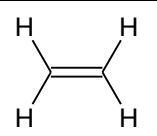
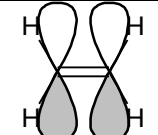
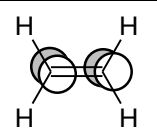
Exercice 8 :

1) $C_2H_4 : C_2 + H_4$

C_2 : Diagramme d'OM des molécules homonucléaires diatomiques de la 2nde période : avec C le diagramme est corrélé : p28 du cours.

H_4 étiré (car pas carré mais rectangulaire) : Ex 5 du TD.

2)		
CLOA		
Fragment H_4	 ψ_1	 ψ_2
Fragment C_2	 3σ	 $2\sigma^*$
	φ_A	φ_B
		
CLOA		

Fragment H_4	 ψ_3	 rien
Fragment C_2	 π	 π
	φ_C	φ_D

3)

	φ_A	φ_B	φ_C	φ_D
CC	nl légèrement σ	nl légèrement σ^*	π liant	π liant
CH	σ liant	σ antiliant	σ liant	nl car non développée sur les H
Nbr de plans nodaux	2	5	1	1
Interactions liantes	4 σ CH + légèrement σ CC	0	5 : 4 σ CH + 1 π CC	1 π CC
Interaction anti-liantes	0	5 σ^*	0	0

4) Habituellement compter le nombre de plans nodaux suffit à déterminer l'ordre énergétique des OM : plus il y en a moins l'OM est stable. Ceci n'est valable que si les plans nodaux montrent le caractère anti-liant d'une OM, cad s'il est placé au milieu d'une liaison.

Or pour φ_A , φ_C et φ_D leurs plans nodaux ne sont pas au milieu des liaisons : ils ne témoignent pas d'un caractère anti-liant...

Il faut alors regarder les caractères liants et anti-liants : plus l'OM est liante plus elle est stable.

$\Rightarrow E(\varphi_C) < E(\varphi_A) < E(\varphi_D) < E(\varphi_B)$