

* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

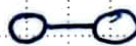
Applications directes du coursEx 1

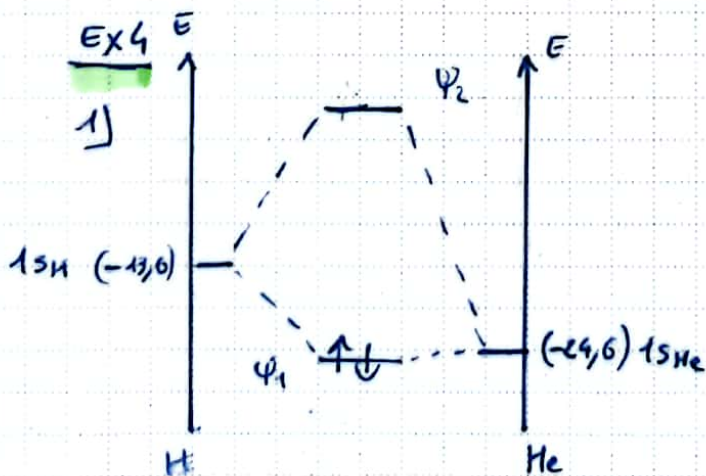
1. nul
2. non nul $\rightarrow \pi$
3. non nul $\rightarrow \sigma$
4. non nul $\rightarrow \pi$
5. non nul σ
6. nul
7. nul
8. non nul

Ex 2

- 1-C 2-D 3-B 4-A

Ex 3

1. antiliante π 
2. liante σ 
3. liante π 
4. antiliante σ 
5. non liante 



$$3) i = \frac{2-0}{2} = 1$$

$\Rightarrow$ peut exister avec 1 liaison

$$4) \text{HeH}^- : (\psi_1)^2 (\psi_2)^2$$

$$\Rightarrow i' = \frac{2-2}{2} = 0$$

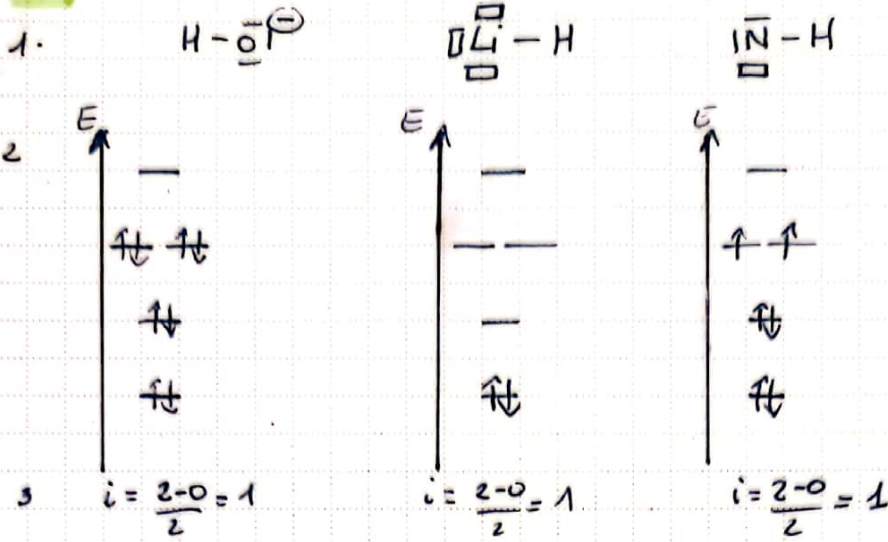
$\Rightarrow$ ne peut pas exister.

2) ψ_1 est liante, ψ_2 est antiliante

$E(1s_H) > E(1s_{He}) \Rightarrow$ coeff^r de H + important sur antiliante et inversement



Ex 5



cohérent avec liaisons simples

6e non liés 3OM non liés 4e- ds OM
cohérents avec 3 vides, cohérent non liés
doublets non liés avec lacunes $\Rightarrow$ cohérent mais 2 non apparues

S'entraîner

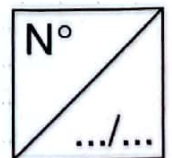
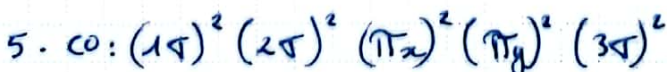
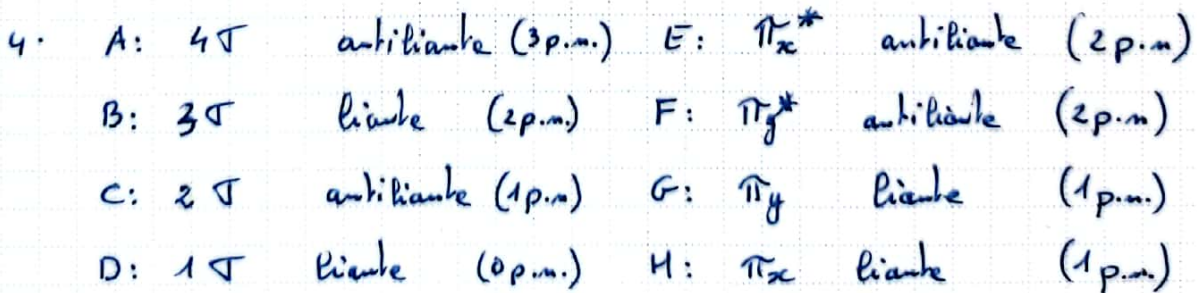
Ex 1



3° + représentative car règle octet respectée



$\Rightarrow$ 2s et 2p qui sont impliquées



6. $i = \frac{8-2}{2} = 3$ cohérent avec la triple liaison du 1

7. Sur $P'OH$ 3 π (fig B) la densité est faible entre les atomes et élevée à l'extérieur du C $\Rightarrow$ peu liaisons covalentes $\Rightarrow$ doublet non liant sur C

8. $P'OH$ 3 π est la (+) dissymétrique avec excès d' e^- sur C $\rightarrow$ ptt moment dipolaire avec C(- δ) et O(+ δ)

Ex 2

1 O: $1s^2 2s^2 2p^4$ valence: 2s et 2p

$\Rightarrow 2s(2,0,0) \quad 2p(2,1,-1)(2,1,0)(2,1,1)$

H: $1s^1$ valence: 1s

$\Rightarrow 1s(1,0,0)$

2. 1s: 

2s: 

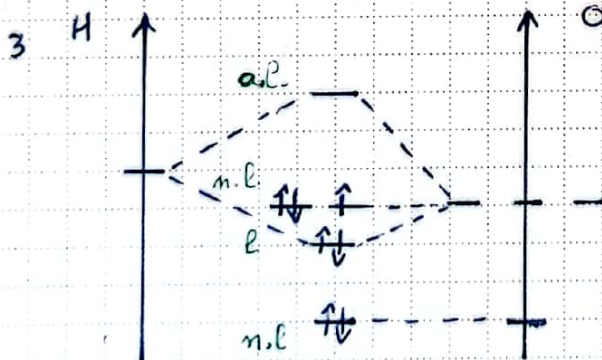
2p_x: 

2p_y: 

2p_z: 

critère de recouvrement: $1s \leftrightarrow 2s$ $1s \leftrightarrow 2p_y$

critère d'énergie: $1s \leftrightarrow 2p_y$

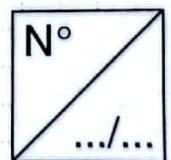


$$H_2O: (\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^2 (\psi_4)^2$$

4. ψ_1, ψ_3 et ψ_4 sont localisées sur O et ψ_2 plus proche de O (car + proche en moy) $\rightarrow$ la liaison est polarisée avec + δ sur H et - δ sur O

5. $i = \frac{2-0}{2} = 1 \Rightarrow$ stable vis à vis de la dissociation des noyaux

6. $H-\ddot{O}:$ oui, c'est en accord avec i., 2 doublets non liants et 1 e^- célibataire



7. $\lambda = \frac{R_c}{\Delta E}$ or $\Delta E_{min} \leftrightarrow \lambda_{max}$

$\Rightarrow \lambda_{max} = 160,4 \text{ nm}$

Transition ψ_3 ou ψ_4 vers ψ_5

8. Durée de vie très courte $\rightarrow$ tendance à la dimérisation

9. Le diagramme énergétique est modifié à cause du solvant H_2O notamment. Tendance à stabiliser

10. O et S sont ds la m^{ème} colonne du tableau périodique

$\Rightarrow$ les diagrammes ont la m^{ème} allure

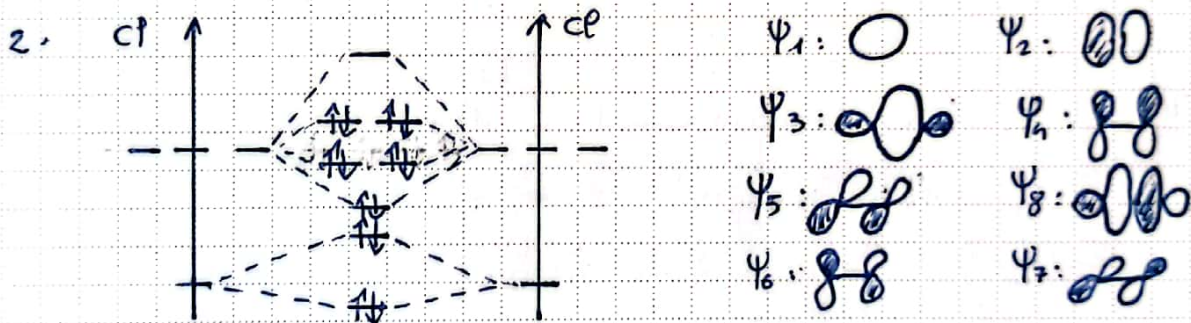
11. spectroscopie IR

ne rien
écrire
dans

la
partie
barrée

Ex3

1. CP: $Z=17 \rightarrow {}_{17}\text{CP}: 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$



3. $i_{CP_2} = \frac{8-6}{2} = 1$

$i_{CP_2^-} = \frac{8-7}{2} = \frac{1}{2}$

$i_{CP_2^{2-}} = \frac{8-8}{2} = 0$

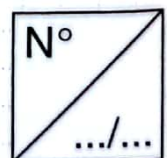
$i_{CP_2^+} = \frac{8-5}{2} = \frac{3}{2}$

$i_{CP_2^{3+}} = \frac{8-4}{2} = 2$

4. $i=0 \rightarrow$ pas stable $CP_2^{2-} \rightarrow 2CP^-$

5. $i_{CP_2^+} > i_{CP} \rightarrow$ liaison $\oplus$ forte $\rightarrow \oplus$ courte

6. π^* de CP_2 $>$ 3p de CP $\rightarrow$ moins d'oxy à fournir pour ioniser.



Exercices - corrigé

(2)

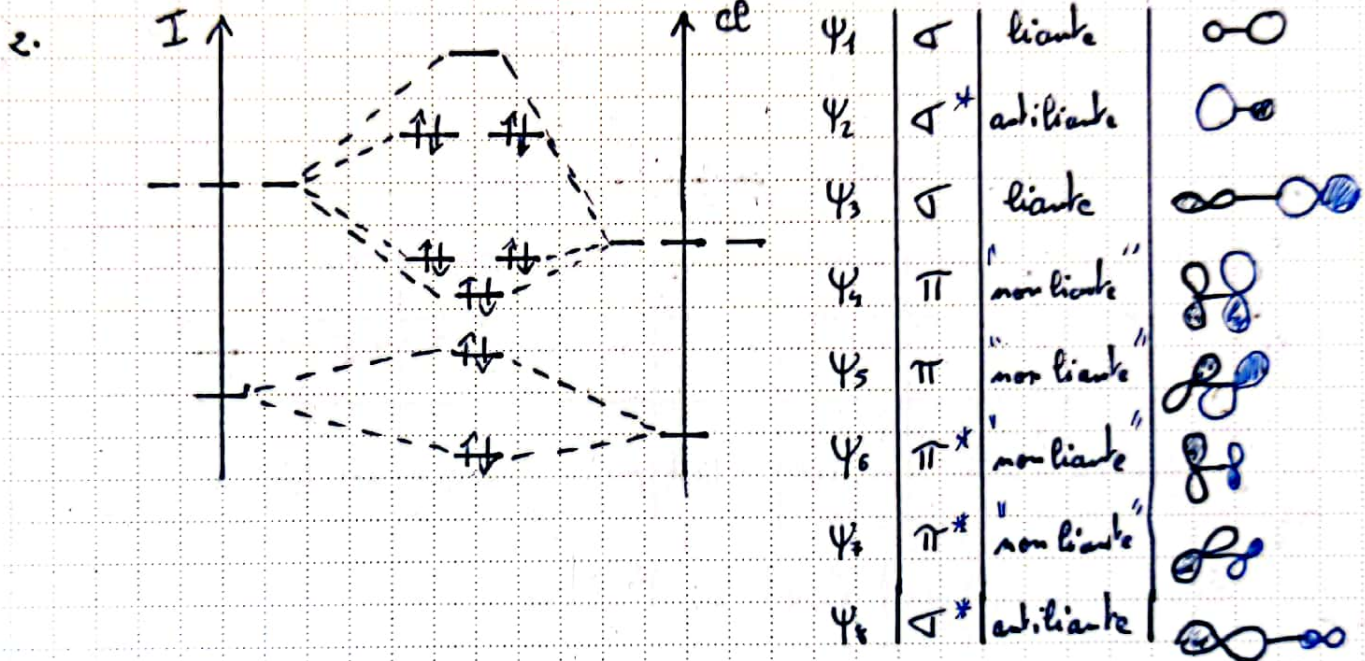
* Uniquement s'il s'agit d'un examen.

Ex 4

1. $17\text{CP} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$

$53\text{I} : [\text{Kr}] 5s^2 4d^{10} 5p^5$

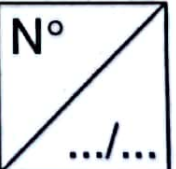
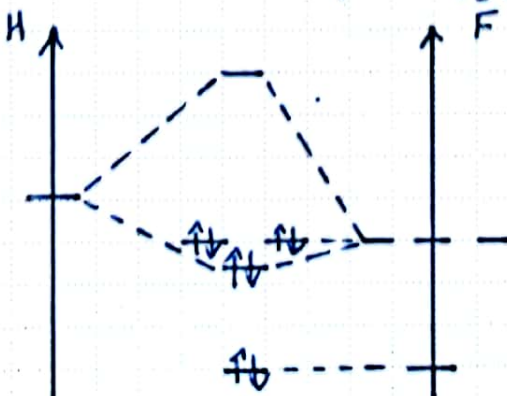
Règles de Pauli, Klechkowski, Hund



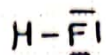
3.

$$|\overline{\text{CP}} - \overline{\text{I}}|$$

$$i = \frac{8-6}{2} = 1$$

 $\rightarrow 1$ liaison $\rightarrow$ pas d'OM non liante "pure" : les doubles liants sont constitués des orbitales au dessus de Ψ_1 .Ex 51. interaction entre $1s(\text{H})$ et $2p_z(\text{F})$ 

$$2. \quad i = \frac{2-0}{2} = 1$$



→ 1 liaison simple

3 doublets non liants

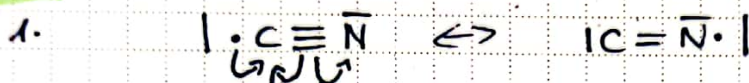
$$3. \quad \chi_F > \chi_{Cl} > \chi_{Br} > \chi_I \quad \text{et ionisation de } n p$$

⇒ diag(F) + bas que celui de Cl etc

⇒ EI est ⊕ importante

4. e^- arraché vient des e^- de σ haute $n p$ mais ce niveau ne change pas entre HI et HI^+ ⇒ λ très proches

Ex6



2. N ⊕ électro-négatif → à droite

3. OM | OM1 | OM2 | OM3 | OM4 | OM5 | OM6

Type | 1σ | 2σ | π | 3σ | π* | 4σ

caractère | liant | peu liant | liant | peu liant | anti-liant | anti-liant

$$4. \quad CN : (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (\pi)^4 (3\sigma)^1$$

5. D'après la figure, plus localisé sur C → forme mésomère 1

$$6. \quad i = \frac{6-0}{2} = 3 \quad \rightarrow \text{triple liaison}$$

7. OM la + haute : OM4 et c'est la même pour CN et CN^-

⇒ λ ne varie pas

Ex7

1. $|\bar{C}-H|$ 1 e^- célib, 1 doublet non liant, 1 lacune
→ très réactif.

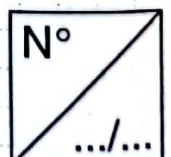
2. $1\sigma \rightarrow 4-B \quad 2\sigma \rightarrow 5-C \quad \pi_y \rightarrow 1-D \quad \pi_x \rightarrow 3-A \quad 3\sigma \rightarrow 2-E$

$$3. \quad CH : (1\sigma)^2 (2\sigma)^2 (\pi)^4$$

$$i = \frac{2-0}{2} = 1$$

⇒ cohérent.

car $2\sigma \approx -13,6 \text{ eV} \approx 15H. \rightarrow$ non liante



4. Son e^- est dans une orbitale π

5. $2s$, π_x et π_y sont très proche $\rightarrow 1e^-$ de $2s$ peut monter en $\pi_y \rightarrow 3$ OM à demi remplies $\rightarrow \oplus$ stables $\rightarrow S = 3/2$

Approfondir

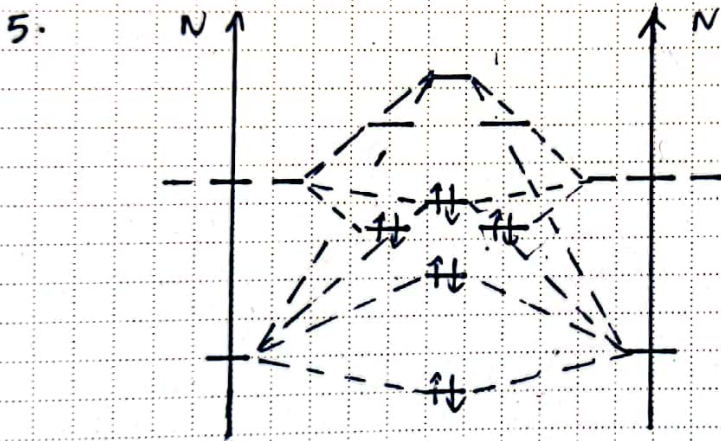
Ex1

1. $\bar{N} \equiv \bar{N}$ pas de moment dipolaire permanent.

2. $2s$ et $2p$ car $\Delta E < 10 \text{ eV}$

3. $2s \leftrightarrow 2p_z$ $2p_z \leftrightarrow 2p_z$ $2p_x \leftrightarrow 2p_x$ $2p_y \leftrightarrow 2p_y$
 $\rightarrow$ on ne peut pas la négliger ici

4. A cause de la combinaison $2s/2p_z$



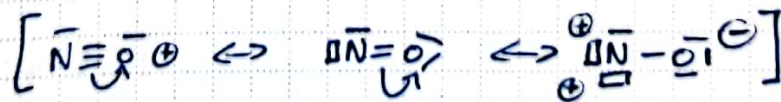
6. $i = \frac{8-2}{2} = 3 \rightarrow$ Triple liaison

7. CN^- : $4 + 5 + 1 = 10 e^-$ de val. NO^+ : $5 + 6 - 1 = 10 e^-$ de val

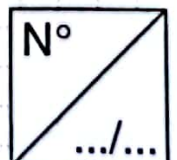
$\rightarrow$ iso électronique



8

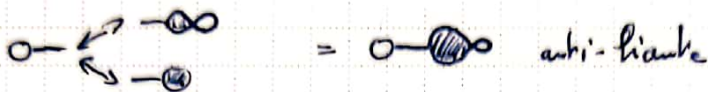
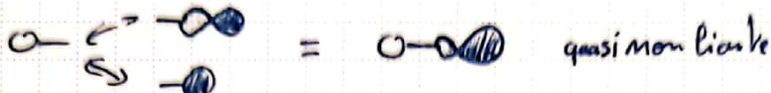


forme 1 favorisée par la règle de Pödel.



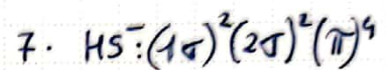
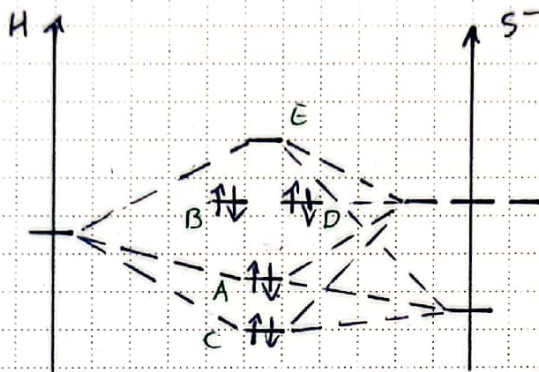
Ex2

1. écart énergie $> 10 \text{ eV}$
2. Non, ce sont des orbitales non-liantes
3. Recouvrement non nul, de type σ



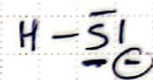
5.

6. Vert



$$i = \frac{2-0}{2} = 1$$

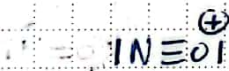
$\rightarrow$ cohérent avec Lewis



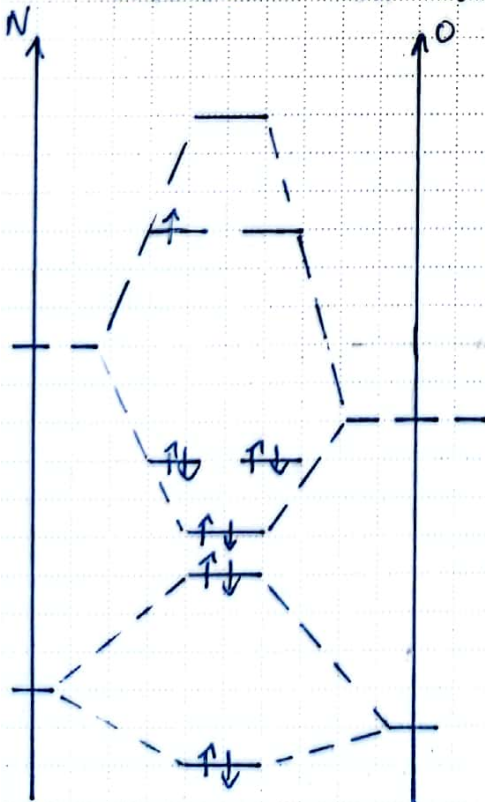
A-B-D dévoloppées par S

$\Rightarrow$ 3 doublets non-liants

Ex3



interactions: $2s_N - 2s_O$; $2p_{zN} - 2p_{zO}$; $2p_{xN} - 2p_{xO}$; $2p_{yN} - 2p_{yO}$



$$i(\text{N}^+) = \frac{8-2}{2} = 3$$

$$i(\text{N}) = \frac{8-3}{2} = \frac{5}{2}$$

$$i(\text{N}^-) = \frac{8-4}{2} = 2$$

$\rightarrow$ evol^o de σ de la liaison
 N_2 + solide à N_2 + fragile.

