

CORRECTION Exercices

CONSTRUCTION des ORBITALES MOLÉCULAIRES

Exercice 1-2

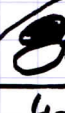
1

↑ z

H

↑ y

→ x

	H	Rr									
											
	1s	5s	5p _z	5p _y	5p _x	4d _{z²}	4d _{x²-y²}	4d _{yz}	4d _{xz}	4d _{xy}	
(0, x, z)	S	S	S	A	S	S	S	A	S	A	
(0, y, z)	S	S	S	S	A	S	S	S	A	A	
											

En réalité, dx^2-y^2 ne peut pas interagir avec 1s (étude "visuelle" sans ambiguïté)

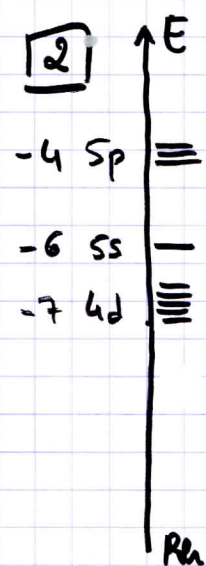


NON
(les 2 plans sont des éléments de symétrie min, mais non suffisant).
 $\emptyset$

$\Rightarrow$ On peut établir une interaction

entre 1s(H) et $5s(Rr)$; $5p_z(Rr)$; $4d_{z^2}(Rr)$

OA de Rr susceptibles de permettre une liaison avec H.

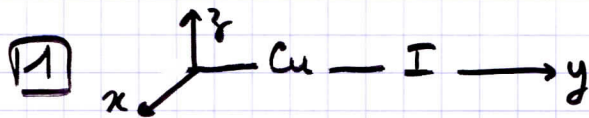


$\Rightarrow (d_{z^2} - 1s) \Rightarrow$ interaction majeure de type σ



-recouvrement selon l'axe de la liaison
-recouvrement inchangé par rotation autour de l'axe.

Exercice 1.2



I				Cu										
s_s	s_{p_z}	s_{p_y}	s_{p_x}	u_s	$4p_z$	$4p_y$	$4p_x$	$3d_{z^2}$	$3d_{x^2-y^2}$	$3d_{yz}$	$3d_{xz}$	$3d_{xy}$		
S	S	S	A	S	S	S	A	S	S	S	A	A		(0,y,z)
S	A	S	S	S	A	S	S	S	S	A	A	S		(0,x,y).

On peut donc établir des interactions entre :

→ $s_s(I)$, $s_{p_y}(I)$ // $u_s(Cu)$, $4p_y(Cu)$, $3d_{z^2}(Cu)$, $3d_{x^2-y^2}(Cu)$

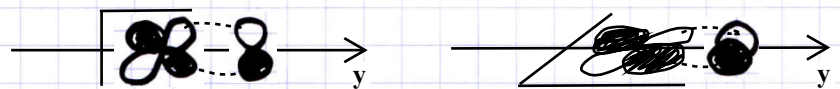
→ $s_{p_z}(I)$ // $4p_z(Cu)$, $3d_{yz}(Cu)$.

→ $s_{p_x}(I)$ // $4p_x(Cu)$, $3d_{xy}(Cu)$.

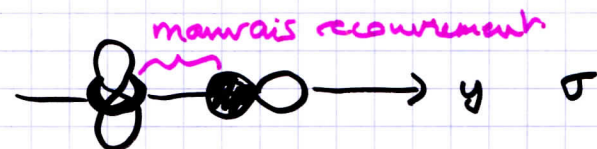
On représente ici les interactions majeures selon le critère d'NRJ : à $\Delta E = 0$

Groupe SA ⇒ interactions π

Groupe AS ⇒ interactions π :



Groupe SS ⇒ Interactions σ :



Bon recouvrement.

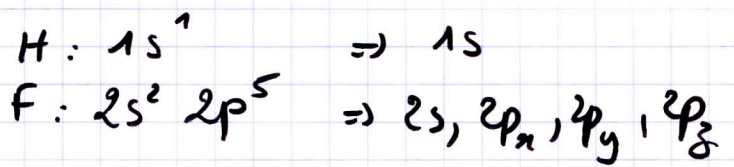
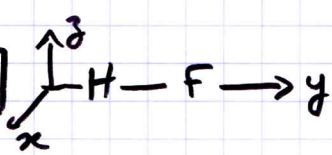
Le recouvrement se visualise par l'importance des valeurs d'OA

qui se superposent par l'approche des 2 atomes ⇒ interactions $\sigma > \pi$

de l'ordre de d_{z^2} offre un très faible recouvrement, à distance très courte, selon cette direction ⇒ S très faibles.

⇒ σ entre $(3d_{x^2-y^2} / p_y)$ est MAJORITAIRE.

Exercice 2.1



1

	H	F			
$(0, y, z)$	S	S	S	S	A
$(0, x, y)$	S	S	A	S	S

Analyse de symétrie

Gpe SS : $1s(H)$, $2s(F)$, $2p_z(F) \Rightarrow 3OA \rightarrow 3OM$.

On construirait a priori 3 OM, chacune étant une CL des 3 OA $1s(H)$, $2s(F)$ et $2p_z(F)$.

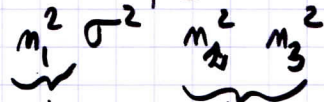
Gpe SA : $2p_z(F)$ ne peut pas interagir avec $1s(H)$
 $\Rightarrow$ L'OA $2p_z(F)$ devient l'OM non-liante $2p_z$ de $HF = n3$ en Q2

Gpe AS : $2p_x(F)$ ne peut pas interagir avec $1s(H)$.
 $\Rightarrow$ L'OA $2p_x(F)$ devient l'OM non-liante $2p_x$ de $HF = n2$ en Q2

+Critère énergétique : $2s(F)$ est trop basse en NRJ pour établir une interaction $\Rightarrow$ dans le groupe SS, on distingue finalement : $2s(F)$ qui devient l'OM non liante $n1=2s(F)$

$1s(H)$ et $2p_y(F) \Rightarrow 2OM \sigma$ et σ^*

Configuration :



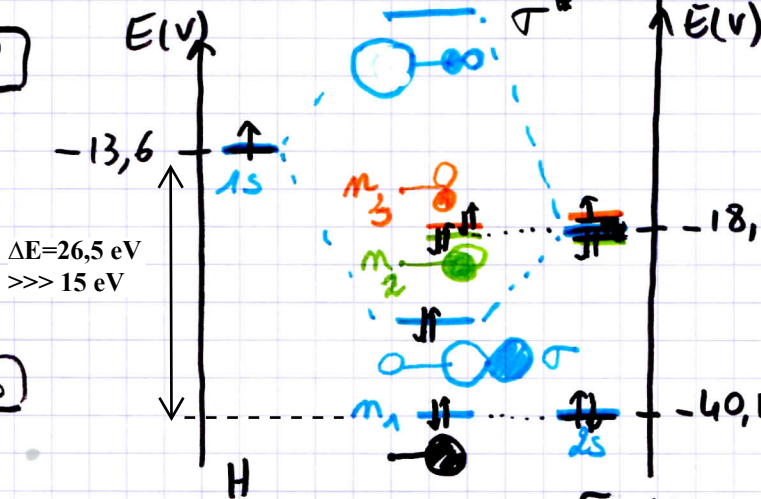
doublets libres sur F

Polarisée vers F.



F (énergie faible)
 $\text{ou } E_N(F) < E_N(H)$.

2

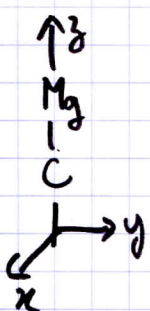


$\Delta E = 26,5 \text{ eV}$
 $\gg 15 \text{ eV}$

3

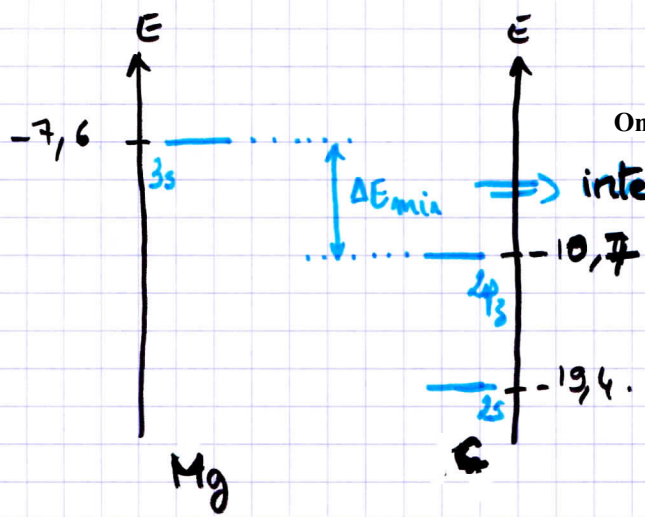
Exercice 2.2

1



	C				Mg	
$(0, y, z)$	S	S	S	A	S	$(0, y, z)$
$(0, x, y)$	S	S	A	S	S	$(0, x, y)$

$3s$ de Mg peut interagir avec $2s$ et $2p_y$ selon le critère de symétrie.

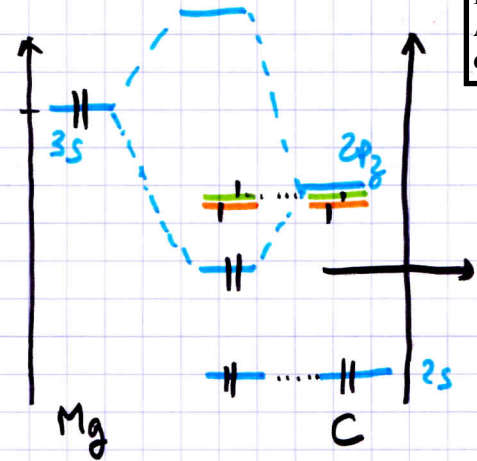


On ajoute le critère énergétique :

interaction majoritaire selon le critère énergétique entre 3s(Mg) et 2p_z(C)

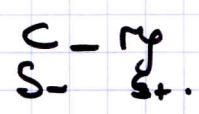
Construction du diagramme des OM :
 Un ordinateur tiendrait compte de l'interaction entre les 3 AO 3s(Mg), 2s(C) et 2p_z(C) $\Rightarrow$ 3 OM combinaisons linéaires des 3 OA
 Pour un travail "à la main", on néglige l'interaction avec 2s(C) : Ainsi, 2s(C) devient NON LIANTE (approximation), et on ne retient que l'interaction majoritaire citée ci-dessus.

2

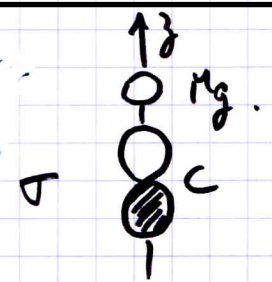


liaison C-Mg
 + proche de 2p_z de C
 $\Rightarrow$ + développée sur C

$\Downarrow$
 polarisée



la liaison est donc



Exercice 3-1

1-a) C: $1s^2 2s^2 2p^2$ valence.

1-b) $E(2s, 2p)(C) > E(2s, 2p)(N) \Rightarrow N \text{ est l'élément le plus électronégatif}.$



2-b) C et N ne peuvent pas dépasser la règle de l'octet.

$\left\{ \overset{\ominus}{C} \equiv N \leftrightarrow \overset{\ominus}{N} \equiv C \right\}$ l'autre formule proposée n'est pas satisfaisante puisque C ne respecte pas la règle de l'octet.

3-a) Rappel du COURS :

$\Delta E(s/p)$ pour les atomes de B à N sont $< 15 \text{ eV} \Rightarrow$ interactions sp non négligeables $\Rightarrow$ diagrammes CORRELES
 $\Rightarrow E(\sigma_3) > E(\pi_1, \pi_2)$

$\Delta E(s/p)$ pour les atomes de O et F sont $> 15 \text{ eV} \Rightarrow$ interactions sp négligeables $\Rightarrow$ diagrammes NON CORRELES
 $\Rightarrow E(\sigma_3) < E(\pi_1, \pi_2)$

DONC :

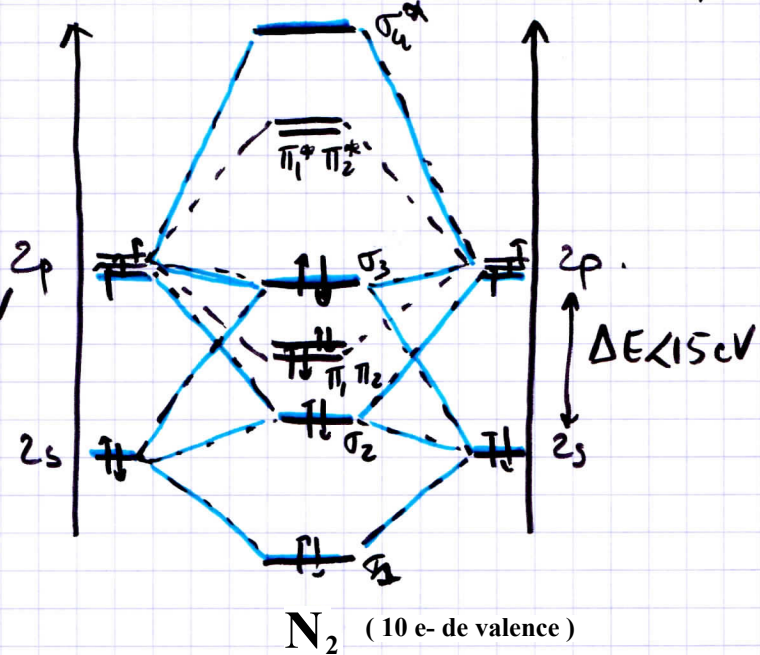
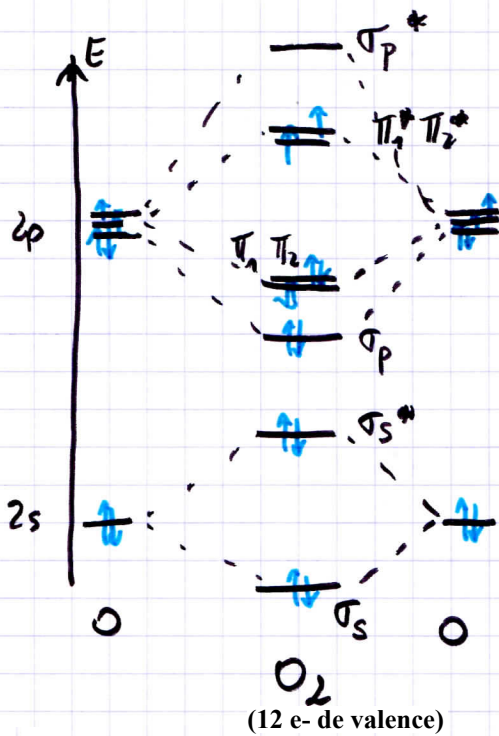
Voir cours

3-b

Voir cours

Corréli $\Rightarrow$

$$E(\sigma_p) > E(\pi_1, \pi_2)$$



3-c) C est avant N dans la classification $\Rightarrow \Delta E(2s/2p) < 15 \text{ eV}$ ($\Delta E \approx 9 \text{ eV}$).

$\Rightarrow$ le diagramme sera corréli'.

3-d) N est plus EN que C $\Rightarrow E(2s, 2p)(N) < E(2s, 2p)(C)$.

3-e)

Dans $CN^\ominus$, $4 + 5 + 1 = 10 e^-$
charge $\ominus$

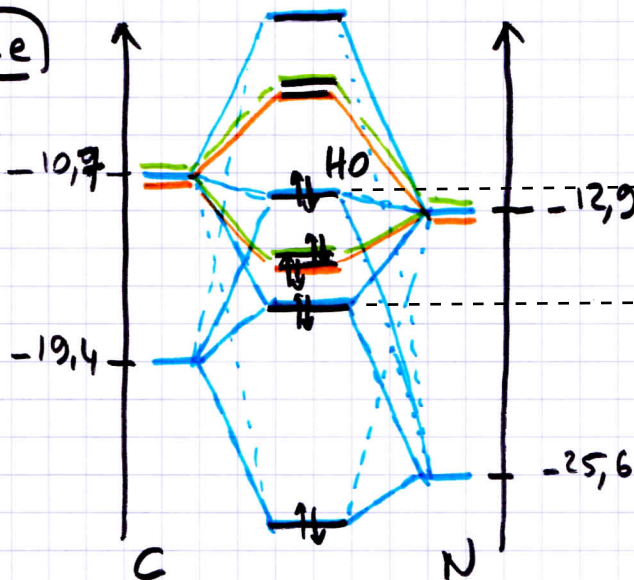


schéma qui montre une contribution négligeable de l'OA 2s de N dans la CL (2p(N) reste symétrique)
OM5 = $a' \cdot 2s(C) + b' \cdot 2p(C) + c' \cdot 2p(N) + \epsilon' \cdot 2s(N)$
($\epsilon' \ll a', b', c'$)

schéma qui montre une contribution négligeable de l'OA 2p de C dans la CL (2s(C) reste sphérique)
OM2 = $a \cdot 2s(C) + \epsilon \cdot 2p(C) + b \cdot 2p(N) + c \cdot 2s(N)$
($\epsilon \ll a, b, c$)

le diagramme de CN sera corréli car $\Delta E \leq 15 \text{ eV}$ entre les $\neq$ OA.

la HO de CN est une CL de $2p(C)$, $2p(N)$, $2s(C)$ et $2p(N)$

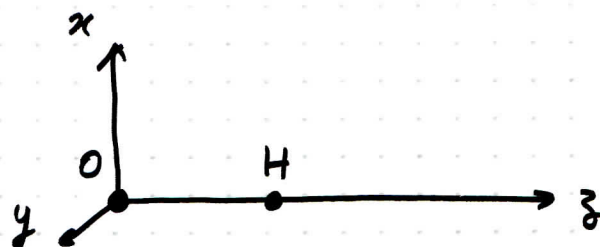
3-f)

La HO = l'OM 5, est beaucoup plus développée sur C, par un doublet extérieur à la liaison C-N, cad un doublet aux caractéristiques non liantes (= "doublet libre" d'un ligand)

$\Rightarrow$ l'interaction avec une orbitale d'un métal donnera meilleur recouvrement avec C.

$\Rightarrow$ Le ligand se fixe par l'atome de C

Exercice 3-2



- ① O: $1s^2 \underline{2s^2} 2p^4$ orbitales de valence à considérer
 H: $\underline{1s^1}$ orbitale de valence à considérer

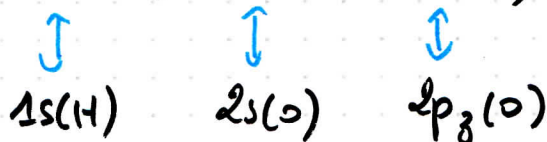
② Etude symétries :

	H	O			
	1s	2s	2p _x	2p _y	2p _z
Etude / O y z	S	S	A	S	S
Etude / O x z	S	S	S	A	S

⇒ 3 groupes de symétrie : SS ⇒ 1s(H), 2s(O), 2p_z(O)
 ⇒ 3 OA, c-à-d 3 OA.

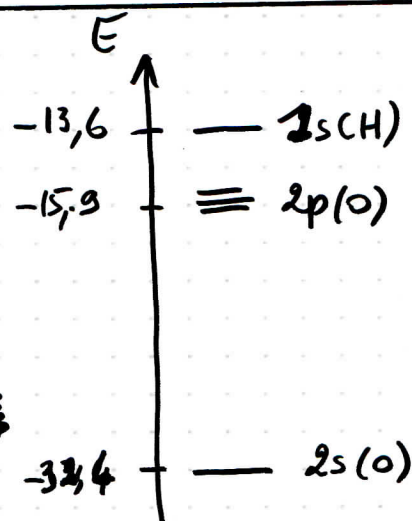
|| AS : une seule OA, 2p_x(O) qui ne peut pas interagir avec 1s(H)
SA : ————— 2p_y(O) —————

③ (χ₁, χ₂, χ₃)

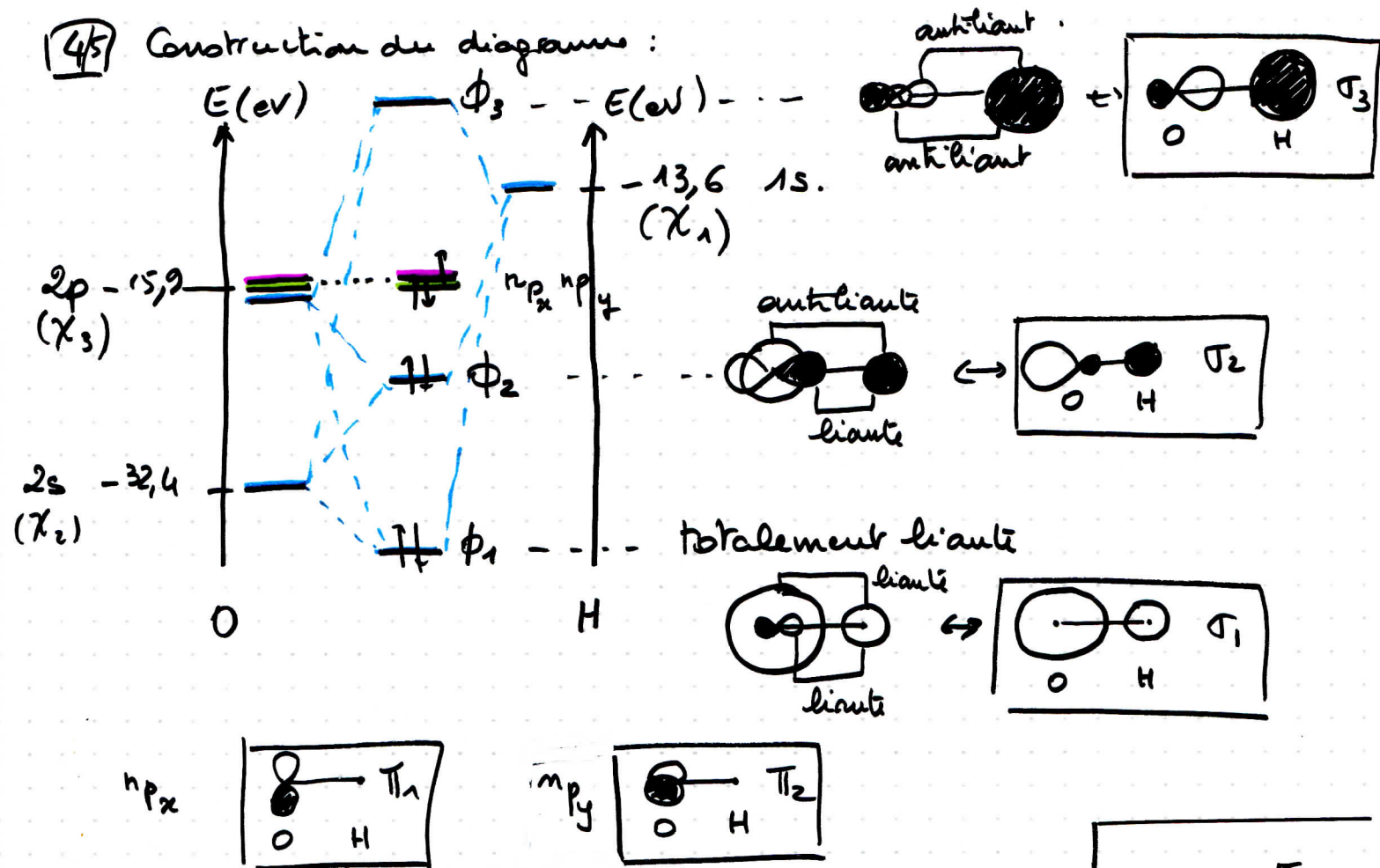


sur le même atome

et $E(2s(O)) < E(2p_z(O))$



4/5 Construction du diagramme :

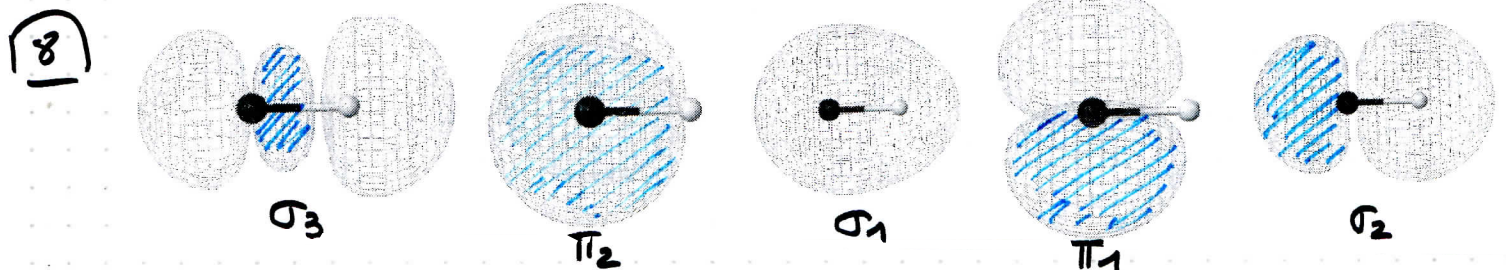


6 ϕ_1, ϕ_2, ϕ_3 sont de symétrie σ
 np_x et np_y sont de symétrie π $\Rightarrow$

$\phi_3 \rightarrow \sigma_3$
 $np \rightarrow \pi_1 \text{ et } \pi_2$
 $\phi_2 \rightarrow \sigma_2$
 $\phi_1 \rightarrow \sigma_1$

7 O : 6 e- de valence
 H : 1 e- de valence } 7 e- de valence dans OH $^\bullet$

OH $^\bullet$: $\sigma_1^2 \sigma_2^2 (\pi_1^2 \pi_2^1)$ est la configuration de OH $^\bullet$.



9 OH $^-$: $\sigma_1^2 \sigma_2^2 (\pi_1^2 \pi_2^2)$: on ajoute 1 e- dans une OA NON liante. Or $IL = \frac{\text{noeuds liants} - \text{noeuds antiliants}}{2}$
 $\Rightarrow IL(\text{OH}^\bullet) = IL(\text{OH}^-) \Rightarrow l(\text{O-H})$ restera INCHANGÉE