

Exercice 1A:

1. Décrire les règles de l'Aufbau

$$[V]^{13} : [Ar]^{18} 4s^2 3d^3$$

Les électrons de valence sont  $\frac{3d^3 4s^2}{[Ar]^{18}}$

2. On a dans le modèle de Slater :

$$E_n = - Ry \frac{Z^*^2}{n^2}$$

$$\text{On a : } \begin{cases} E(4s) = -10.8 \text{ eV} \\ E(3d) = -27.9 \text{ eV} \end{cases}$$

On a alors  $3e^-$  dans  $3d$  et  $2e^-$  dans  $4s$

$$\text{donc } \frac{\text{valence}}{E_{\text{TOT}}} = 3E(3d) + 2E(4s)$$

$$\text{AN: } \frac{\text{valence}}{E_{\text{TOT}}} = -105.3 \text{ eV}$$

3. On aurait alors :

$$[V]^{23} : [Ar]^{18} 3d^5$$

La règle de Klechkowski ne serait donc pas respectée

4. On aurait donc

$$\frac{\text{valence}}{E_{\text{TOT}}} = 5E(3d) \text{ avec } E(3d) = -19.6 \text{ eV}$$

$$\text{AN: } \frac{\text{valence}}{E_{\text{TOT}}} = -97.9 \text{ eV}$$

La configuration de cœur est donc ongée donc seul l'énergie des électrons de valence importe ici.

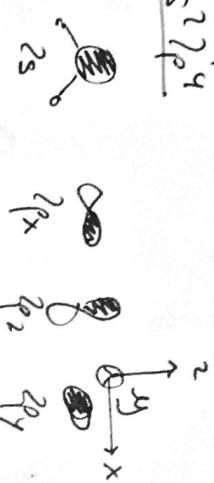
La configuration de Klechkowski est bien la plus stable car d'énergie la plus basse.

### Exercice 1A:

1) D'après les règles de Aufbau:

$$\begin{cases} [N]: [He]^2 2s^2 2p^3 \\ [O]: [He]^2 2s^2 2p^4 \end{cases}$$

OA de valences:



2. Dans le modèle de Slater

$$Z_{n,l}^* = Z - \sigma_{n,l}$$

On a pour le  $2e^- 2s^2 p$  dans N

$$\sigma_{2s2p} = 4\sigma_{2s^2} \rightarrow 2s^2 p + 2\sigma_{2s2p} \rightarrow 1s$$

$$= 3.1$$

$$\Rightarrow Z_{2s2p}^* = S - 3.1 = \frac{1.9}{\boxed{\text{Rq: Ici } 2s2p \text{ ont la même charge effective.}}}$$

On a pour le  $2e^- 2s2p$  dans O

$$\sigma_{2s2p} = 5\sigma_{2s^2} \rightarrow 2s^2 p + 2\sigma_{2s2p} \rightarrow 1s$$

$$= 3.45$$

$$\Rightarrow Z_{2s2p}^* = 6 - 3.45 = \underline{\underline{2.55}}$$

3. Avec la formule de Slater pour  $n \leq 3$ ,

$$E_n = -Ry \left( \frac{Z_{n,l}^*}{n} \right)^2$$

$$\text{On a } E_{\text{tot}}^{\text{val}}(N) = -5Ry \left( \frac{Z_2^*}{2} \right)^2 \cdot 2 \cdot N = -61.37 \text{ eV}$$

$$E_{\text{tot}}^{\text{val}}(O) = -6Ry \left( \frac{Z_2^*}{2} \right)^2 \cdot 2 \cdot N = -132.7 \text{ eV}$$

On voit une limite immédiate avec la question 2, les configurations  $2s^2 2p^3$  et  $2s^2 2p^4$  sont la même énergie que  $2s^2 2p^2$ . Ce qui est expérimentalement

4) Formuler de leurs

$$\begin{cases} |N=N| & \langle O=O \rangle \\ \uparrow & \uparrow \\ \text{liaison simple} & \text{liaison double} \end{cases}$$

5) Les OA doivent:

- posséder les mêmes symétries (contraire de  $2e^-$ )
- recouvrement normal
- proche en énergie

En ne considérant que les OA de valence, on obtient

$$\underline{\underline{801}} \text{ pour Oz et Nz}$$

6) Ces fonctions d'ondes doivent être de carré normé:

$$\left| \int \left[ f + g \right] \right|^2 d^3r = 1$$

$$\Rightarrow \left| \int \left[ \chi(r)^2 d^3r + \int \chi(u)^2 d^3r \right] + 2 \int \chi(r) \chi(u) d^3r \right|^2 = 1.$$

$$\Rightarrow 2N^2 (1 + S) = 1$$

$$\Rightarrow \boxed{N^+ = \frac{1}{\sqrt{2(1+S)}}}$$

On a aussi

$$\boxed{N^- = \frac{1}{\sqrt{2(1-S)}}}$$

- S est l'intégrale de recouvrement entre orbitales atomiques (O) et l'orbitale atomique (A).
- $S > 0$ : orbitales en phase (liais)
- $S < 0$ : orbitales en anti-phase (antilias)

a)  $\alpha$  et  $\beta$  sont les intégrales valentines et d'échange.  
J'inscris l'énergie des orbitales atomiques isolées et  $\beta$   
donne l'énergie du couple entre deux orbitales.

On a  $\left| \begin{array}{c} \alpha < 0 \\ \beta < 0 \end{array} \right.$

$$\text{b)} \left| \begin{array}{cc} \alpha - E & \beta - E_S \\ \beta - E_S & \alpha - E \end{array} \right| = 0$$

$$\Rightarrow (\alpha - E)^2 - (\beta - E_S)^2 = 0$$

$$\Rightarrow \alpha - E_{\pm} = \mp (\beta - E_S)$$

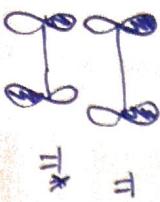
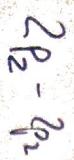
$$\Rightarrow E_{\pm} = \frac{\alpha + \beta}{1 + S} \quad |E_{-} = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$$

$$\Delta E_{+} = - \frac{\beta - \alpha S}{1 + S}$$

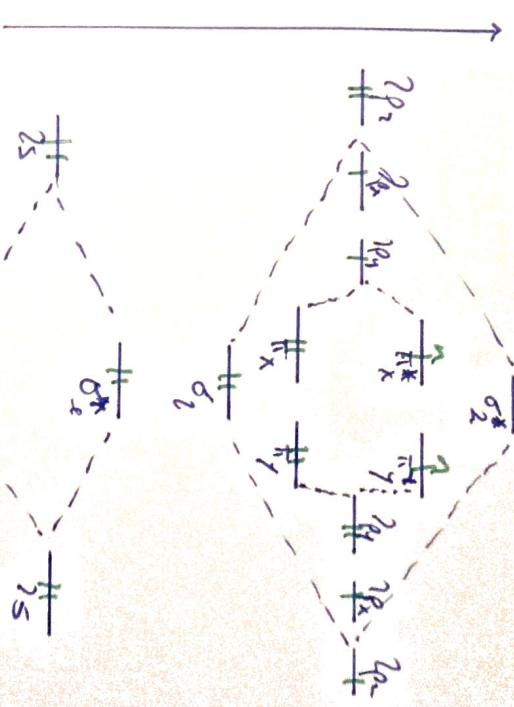
$$\text{c)} \Delta E_{+} = E_{+} - \alpha$$

$$\Delta E_{+} = \frac{\beta - \alpha S}{1 + S}$$

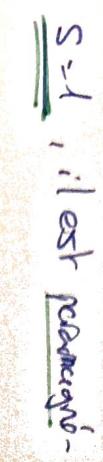
$$\text{On a } |\Delta E_{+}| > |\Delta E_{-}| \text{ car } |S| < 1$$



9) En considérant que des interactions  $2s-2s$



b) La molécule de  $O_2$  résulte de l'interaction de:  
- 1SH avec  $\pi_x^*$   
- 1SH avec  $\pi_y^*$



b) Il n'existe qu'un site vacant pour charge  $\pi^*$   
dans ce paramagnétique. Les interactions / liaisons  
sont donc dans des plans orthogonaux

c) On enlève un électron les orbitales anti-liaison  $\pi^*$   
(ce qui affaiblit la liaison O-O qui est alors plus  
longue)

4) a)

Pourra considérer des interactions de quadrupoles

$[2s-1s, 2s-3p, 2p-3p]$

b)



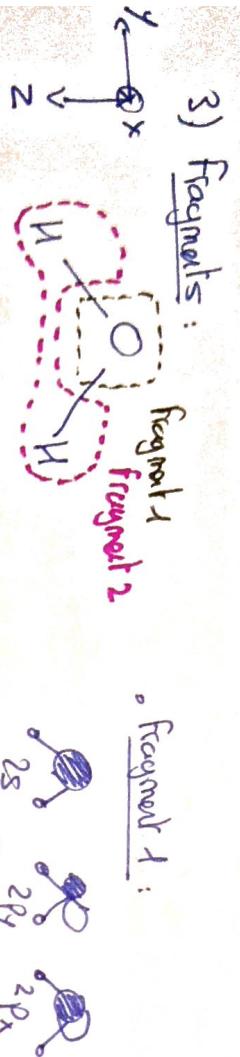
c) Ainsi, le diamètre ne dispose pas de révolution délibérée  $\Rightarrow$  diamagnétisme

### Exercice 1B:

1) Configuration électronique de  $\text{H}_2$ : 8e<sup>-</sup> de valence

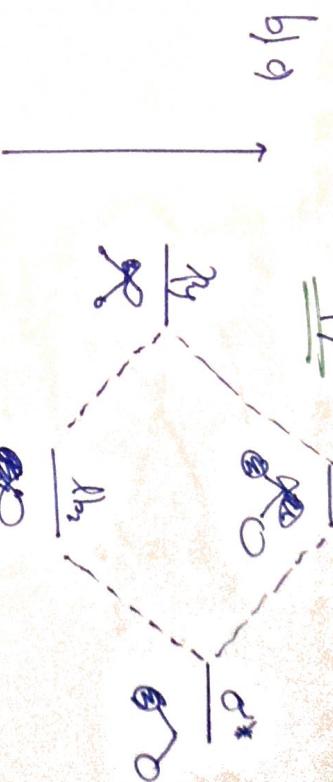
$$\text{soit } (\lambda_{a_1})^2 (\lambda_{b_2})^2 (2\alpha_1)^2 (\lambda_{b_2})^2$$

- 2) On a réalisé 4 OM issues de 6A. Il existe donc 2 OM plus haute en énergie

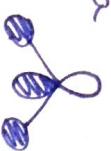


7)  $\text{d}(\text{H}_2) \gg 2r(\text{H})$

7) a) des orbitales ayant les mêmes symétries pour former la cohérence  $2s$ ,  $1p_x$  et  $\sigma$   
 En se considérant que les orbitales les plus hautes en énergie, on a au premier ordre une interaction donnée par  $2p_x$  et  $\sigma$



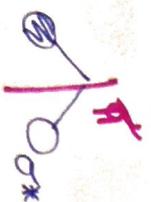
b) On a



Rq: En physique, on a  $2s$  qui donne sur le recouvrement  $S = \int \psi_1(r_1) \cdot \psi_2(r_2) d^3r$  est plus grand qu'à la  $1p_x$ . Il est impossible de le démontrer!

- 8) a) L'orbitale  $2p_x$  a un recouvrement nul avec  $\sigma$  et  $\sigma^*$  selon des considérations de symétrie.
- b)  $\text{H}_2$  est non-liaisé car elle n'est ni stabilisée ni destabilisée par rapport à la  $2p_x$ .

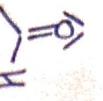
- 6) a) On a

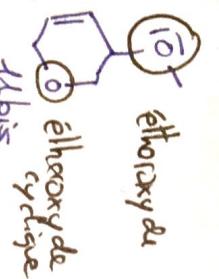
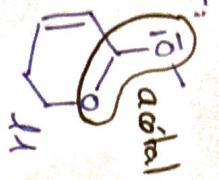
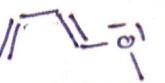


$$\Pi \cdot \sigma^* = -\sigma^*$$

donc  $\sigma^*$  est antisymétrique pour rapport au plan  $\Pi(x, z)$   
 La seule orbitale respectant cette antisymétrie est la  $1p_x$

## Note 2B :

1) Méthanol:   
(E)-1-méthoxybuta-1,3-dione.



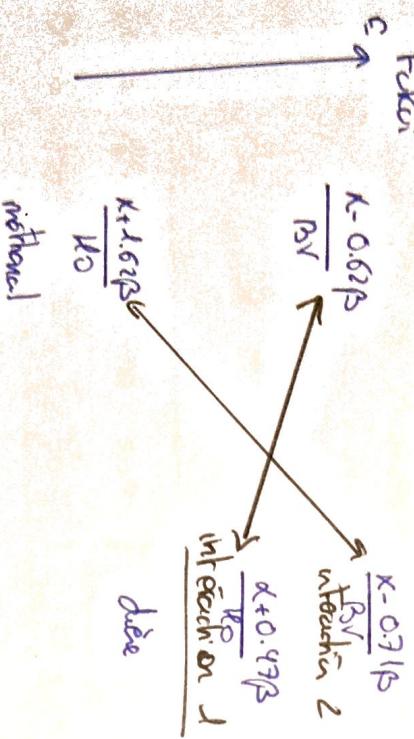
deux isomères de fonction

2)  $\Delta\pi$  méthanol  $\Rightarrow \frac{K_O}{P_{SV}} \rightarrow \alpha + 1.62\beta$

dès a 8er  $\pi \Rightarrow \frac{K_O}{P_{SV}} \rightarrow \alpha + 0.47\beta$

$$\frac{K_O}{P_{SV}} \rightarrow \alpha - 0.71\beta$$

3) En placant dans le cadre de l'approximation de Fukui



On a alors

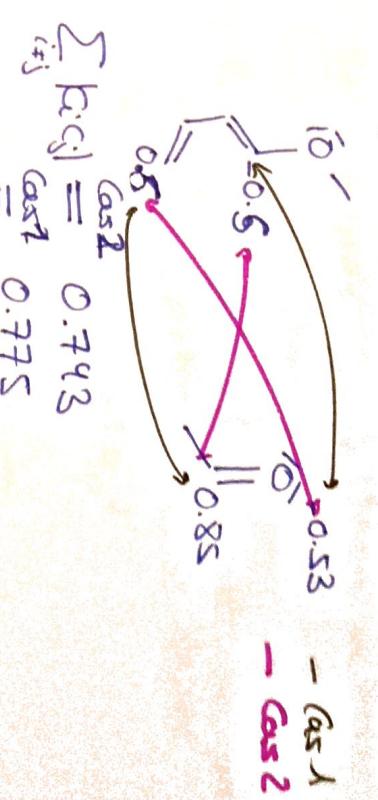
$$|E_{HO} - E_{ALK}| = 1.09 / \beta$$

$$|E_{HO} - E_{ALK}| = 2.33 / \beta$$

L'interaction dominante est celle avec le plus facile  
électro-

J'introduction dominante est la ① soit avec:  
-  $P_{SV}$  méthanol  
-  $K_O$  du dière

4) On va regarder le recouvrement entre le  $K_O/P_{SV}$ :



On a un meilleur recouvrement dans le cas 1,  
le composé 1 sera majoritaire.

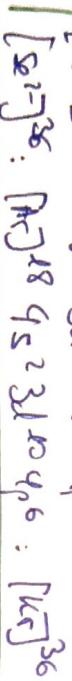
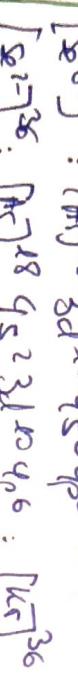
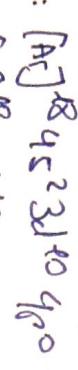
### Exercice 1C:

- a) 79 neutrons, 34 protons et électrons, 45 neutrons  
 b) on a en moyenne

$$\overline{M} = \frac{\sum n_i M_i}{\text{mol}} = \frac{\sum x_i M_i}{\text{mol}}$$

$$\text{AN: } \overline{M} = 78.9594 \text{ g/mol}^{-1}$$

III) a) Dans les règles de Aufbau,



les électrons  $4s^2 4p^4$  sont les électrons de valence et les électrons  $4s^2 3d^10$  sont les électrons de cœur.

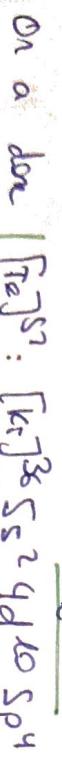
- b) Pauli : Deux électrons ne peuvent avoir les mêmes nombre quantique (n, l, m, ms)

$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow$

$4s \quad 4p$

IV)

- 3) On a  $Z_e$  de plus soit:  $\frac{Z_e}{Z_e} = 52$



- a) Se est à la 16e colonne (famille chalcogénier, o)

- 9e période  
 dans le bloc P

- b) Hg a. l'oxygène:  $[\text{He}]^2 2s^2 2p^4$   
 - le soufre:  $[\text{Ne}]^2 3s^2 3p^4$

### IV)

a)  $X \rightarrow \uparrow$  dans le tableau périodique

à priori on a  $X(\text{Se}) > X(\text{Te})$

$X(\text{Se}) > X(\text{Te}) > X(\text{As})$

Ré: Bien vérifié, dans la littérature on trouve  $X(\text{Se}) \sim 2.9$

- 2) a) plus on s'éloigne du gaz noble  $\rightarrow$  plus l'électron a difficile pour les étoilevoir



$\uparrow \downarrow \quad \uparrow \downarrow \quad -$

$[\text{Ge}]:$

$\uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow \quad \uparrow$

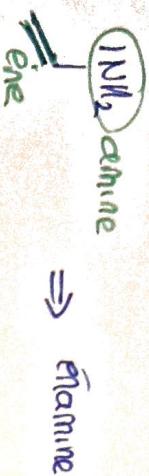
$4p$  est à moitié pleine  $\Rightarrow$  forte stabilité

du Ge par gain d'électrons (égé de Hund)

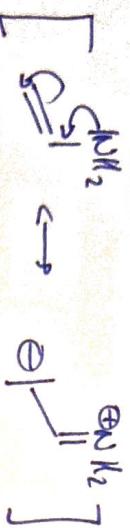
c) Il ne possède aux halogénos.  $\text{Br}^-$  a la configuration du krypton ce qui a fait de l' $\text{Br}^-$  un excellent oxydant.

### Exercise 2.C:

1) INH<sub>2</sub> amine



4) Il y a quelques débordements selon un système Néofit



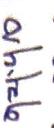
3) On a existance de doubles disponibilites notamment

Il n'a pas existé de détecteurs disponibles notamment  
sur l'air de. Les fermes réservoirs montrent que  
la nucophylie est entraînée entre l'N et C10

### 1) Representación de $4_A$ :

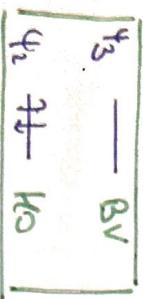


2) On a en registré la consommation annuelle de charge.



$\chi_1$	$\leftrightarrow$	$E_A$	(énergie la plus haute)
$\chi_2$	$\longleftrightarrow$	$E_B$	(antécrite sur C-N)
$\chi_3$	$\rightarrow$	$E_C$	(énergie la plus basse, antécrite sur C-C)

३



4) En considérant les électrons localisés 2 sur N et 2 sur O

a) On a :

$$E_{\text{Héo}} = 2\alpha_N + 2\alpha_O = 4\alpha + 3\beta$$

En réalité, on a

$$E = 2E_A + 2E_B = 4\alpha + 5.2\beta.$$

On obtient une énergie de résonnance

$$E_{\text{rés}} = E_{\text{Héo}} - E$$

$$E_{\text{rés}} = -2.2\beta$$

b) En regardant les coefficients de la MO, d'abord, le carbone 1 est le plus nucéophile site le.

c) On a

$$\begin{cases} d_1 = 2(0.24)^2 + 2 \times (0.72)^2 = 1.15 \\ d_2 = 2 \cdot (0.47)^2 + 1 \times (0.49)^2 = 0.92 \\ d_3 = 2 \cdot (0.85)^2 + 2 \cdot (-0.48)^2 = 1.91 \end{cases}$$

d) a)

$$\begin{aligned} q_1 &= 1 - d_1 = 0.15 && \text{AN} \\ q_2 &= 1 - d_2 = 0.08 && \text{AN} \\ q_3 &= 2 - d_3 = 0.09 && \text{AN} \end{aligned}$$

b) Sous contrôle de charge, le site le plus nucéophile sera le carbone terminal 1.

On a symétrie des deux carbone (ci, le rapport - sélectivité ne dépend pas de la composition entre les deux).