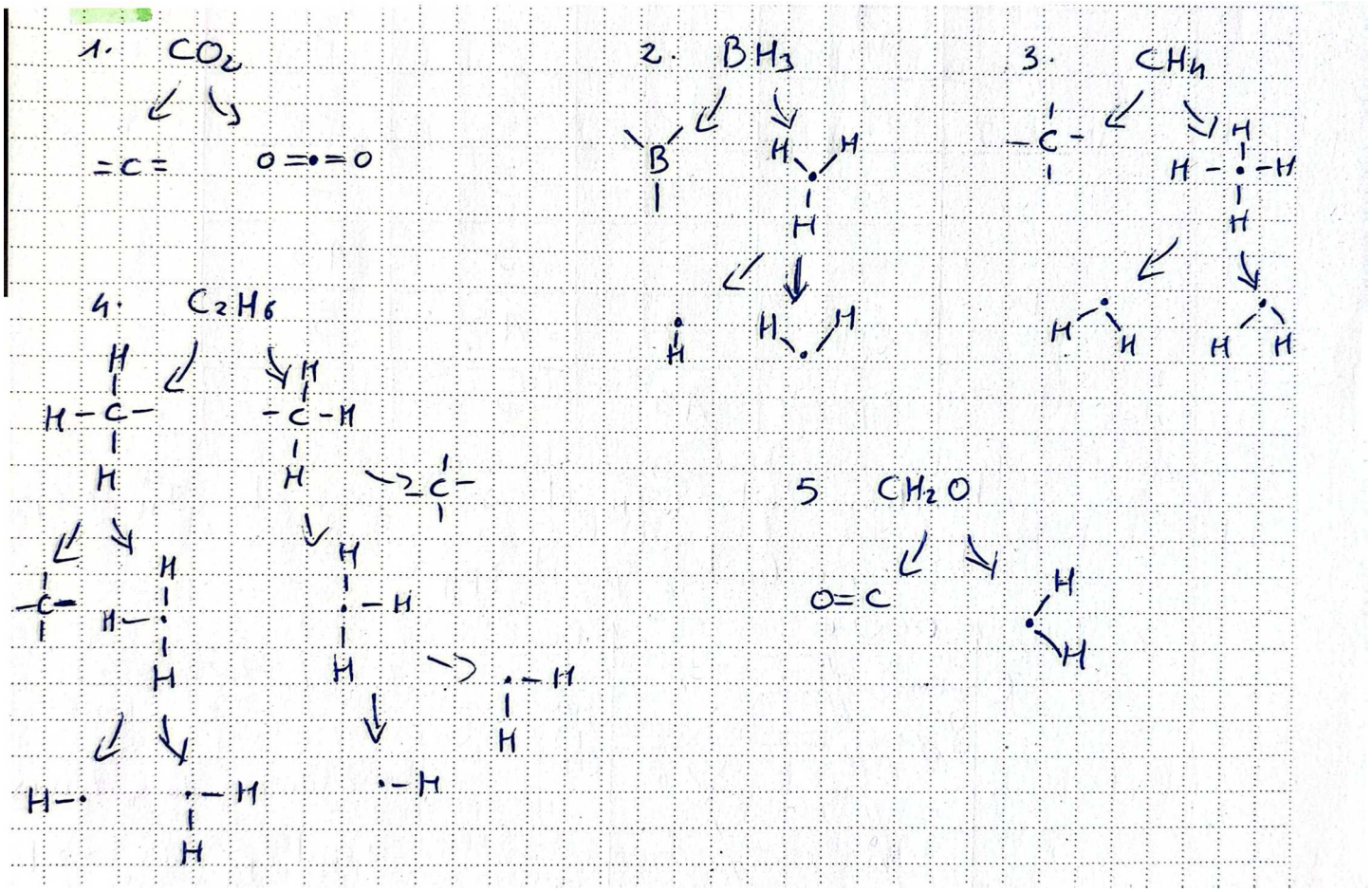
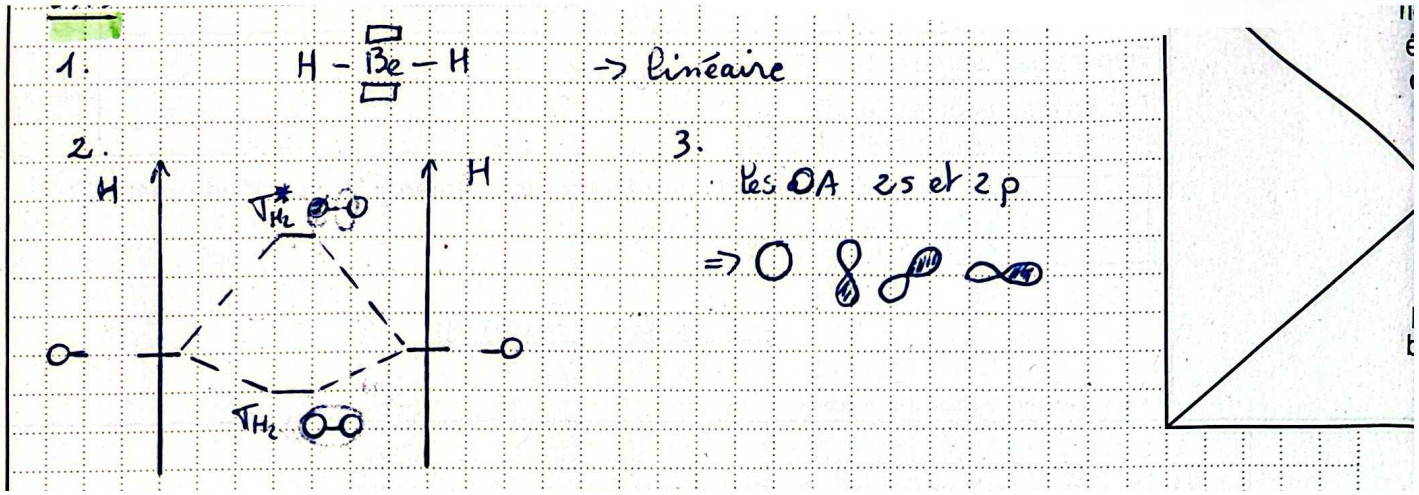
TD CM4 - Corrigé

I. Applications Directes Du Cours

Ex 1.



Ex 2.



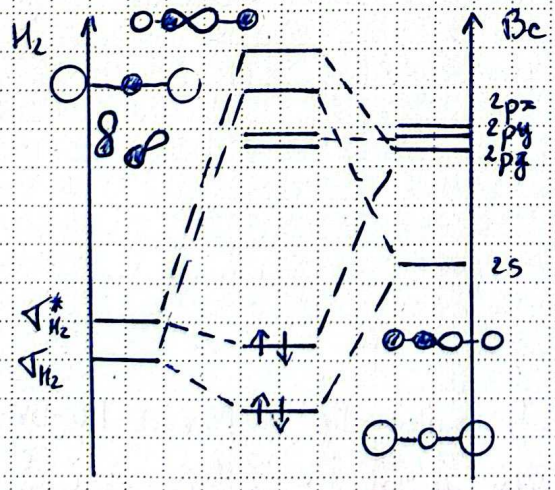
4

		xOy	xOz	yOz
H_2	σ_{H_2}	S	S	S
	$\sigma^*_{H_2}$	AS	S	S
Be	2s	S	S	S
	$2p_x$	S	S	AS
	$2p_y$	S	AS	S
	$2p_z$	AS	S	S

5. interactions entre σ_{H_2} et 2s puis aussi $\sigma^*_{H_2}$ et $2p_z$

reste 2 non liants, $2p_x$ et $2p_y$

6



7. $i = \frac{4-0}{2} = 2$

$\Rightarrow$ 2 liaisons dans Lewis

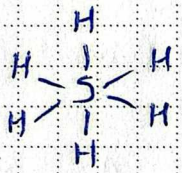
$2p_x$ et $2p_y$ vides $\rightarrow$ 2 lacunes sur Be

S'entraîner

Ex 1.

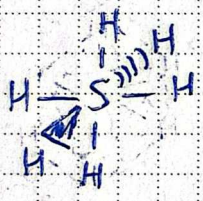
Ex 1

1.

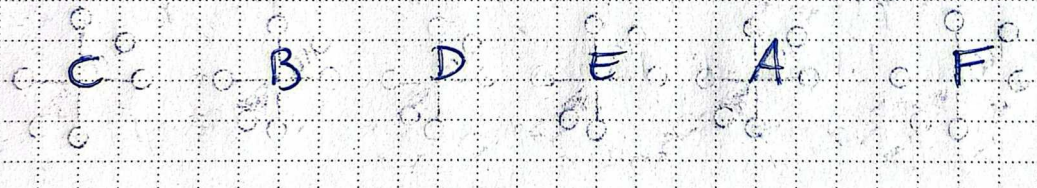


Ne respecte pas la règle de l'octet

VSEPR → octaèdre



2.



φ_1	φ_2	φ_3	φ_4	φ_5	φ_6
0 p.n	1 p.n	1 p.n	1 p.n	2 p.n	2 p.n

3. 3 s, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$ et les 3d vides

4

		xOy	xO_z	yO_z
H_6	C	S	S	S
	B	S	S	AS
	D	AS	S	S
	E	S	AS	S
	A	S	S	S
	F	S	S	S
S	3s	S	S	S
	$3p_x$	S	S	AS
	$3p_y$	S	AS	S
	$3p_z$	AS	S	S

Interactions : F, A, C ↔ 3s D ↔ $3p_z$

B ↔ $3p_x$ E ↔ $3p_y$

N°

ne rien écrire dans

la partie barrée

5. Avec les schémas de recouvrement, on voit : $3s \leftrightarrow A$; $S = 0$
et pour $3s \leftrightarrow F$, $S = 0$ (orbitales $-\psi$ + grosses)

6. $(a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (e_g)^4$ car $H_6 \rightarrow 6e^-$ et $S \rightarrow 6e^-$

7. $i = \frac{8-0}{2} = 4$ or 6 liaisons covalentes dans SH_6

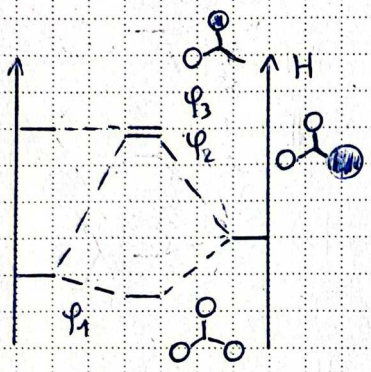
8. on voit que $S > 0$ pour $A \leftrightarrow 3d_{x^2-y^2}$ et $F \leftrightarrow 3d_{z^2}$
$\Rightarrow$ 2 nouvelles OM liantes sous e_g $\rightarrow$ i va augmenter
$i = \frac{12-0}{2} = 6$ ce qui correspond aux 6 doublets liants du schéma de Lewis.

IMPRIMERIE NATIONALE – 2018-02-PF 005 000

Ex 2.

EX2

1. H_2



2.

		xOz	not $\frac{2\pi}{3}$ Oz
H_3	φ_1	S	S
	φ_2	S	Ø
	φ_3	A	Ø
N	$2s$	S	S
	$2p_x$	S	Ø
	$2p_y$	A	Ø
	$2p_z$	S	S

3. interactions : $\varphi_1 \leftrightarrow 2s, 2p_z$
$\varphi_2 \leftrightarrow 2p_x$
$\varphi_3 \leftrightarrow 2p_y$

4.

ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7
liant	liant	liant	quasi non liant	antiliant	antiliant	antiliant
$\varphi_1 - 2s\,2p_z$	$\varphi_3 - 2p_y$	$\varphi_2 - 2p_x$	$\varphi_1 - 2s\,2p_z$	$\varphi_3 - 2p_y$	$\varphi_2 - 2p_x$	$\varphi_1 - 2s - 2p_z$

5. Site nucléophile = HO $\rightarrow \psi_4$ (doublet non liant. car dvp sur N)

6. l'écart énergétique entre les formes est ⊕ élevé pour PH_3
$\Rightarrow$ ⊕ peut à réaliser

Ex 3.

EX4

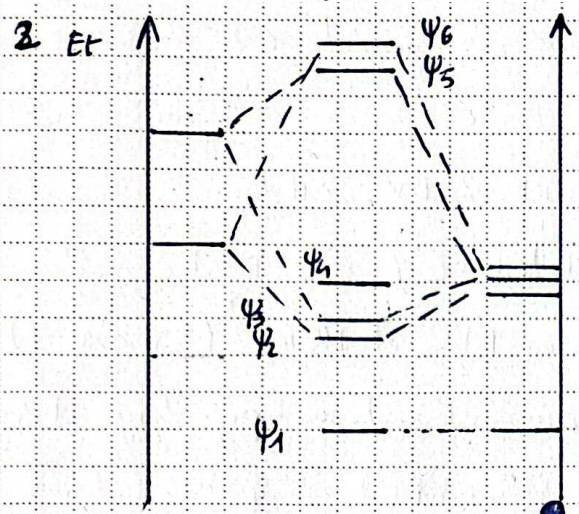
	π	π^*	2s	2px	2py	2pz
1.	pas de plan de symétrie de la molécule					
xOy						
xOz	S	AS	S	S	AS	S
yOz	S	S	S	AS	S	S

Il y a 1 recouvrement axial $\pi \leftrightarrow 2p_z$

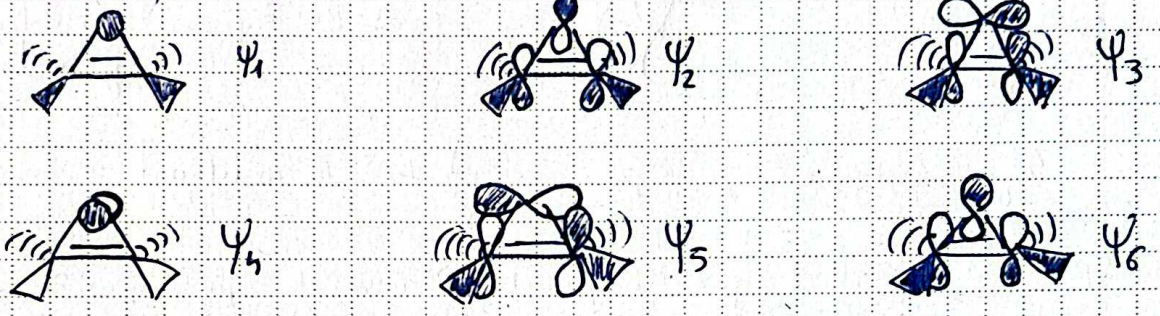
et 1 recouvrement latéral $\pi^* \leftrightarrow 2p_y$

⚠ $2s \leftrightarrow \pi$ pas validé par le critère énergétique

2. Et



3.



4. ethène $\Rightarrow$ $2e^-$ (sur l'π) O $\Rightarrow$ $6e^-$ $\rightarrow$ $8e^-$ à ranger

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

BV : ψ_5 développée sur l'ethène

HO : ψ_4 développée sur l'oxygène

5. nucléophile ↔ HO → oxygène

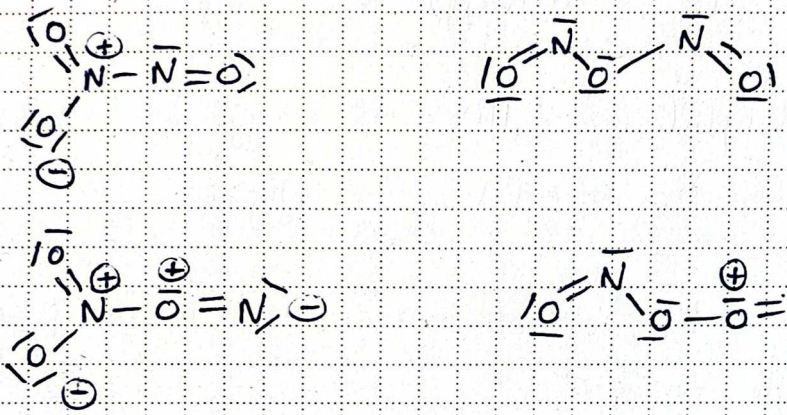
électrophile ↔ BV → éthène

attaque de Nu "par dessous" sur l'un des lobes de π^* avec un angle de 107°

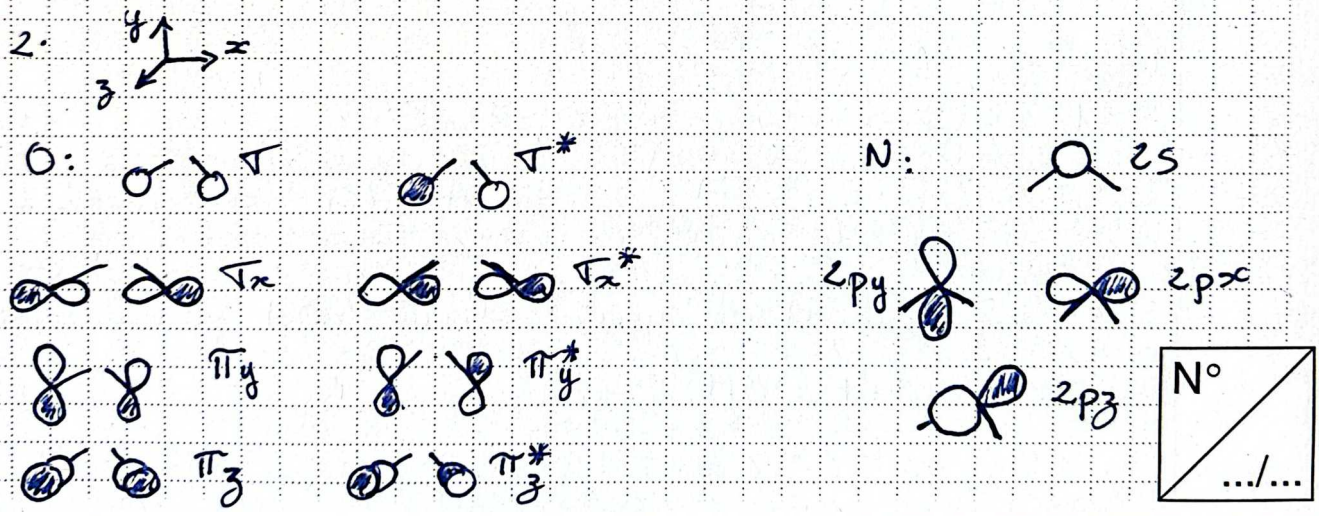
Approfondir

Ex 1.

1.



2.



N° .../...

3.

	2s	2px	2py	2pz	σ	σ^*	σ_x	π_y	π_z	π_y^*	π_z^*	σ_x^*
xOy	S	S	S	A	S	S	S	S	A	S	A	S
yOz	S	A	S	S	S	A	S	S	S	A	A	A

IE 951 700 – IMPRIMERIE NATIONALE – 2018-02-PF 005 000

4. Il y a 1 interaction à 5 orbitales $2s-2p_y \leftrightarrow \sigma - \sigma_x - \pi_y$

1 interaction à 4 orbitales $2p_x \rightarrow \sigma^* - \pi_y^* - \sigma_x^*$

1 interaction à 2 orbitales $2p_z \rightarrow \pi_z$

1 orbitale non liante π_z^*

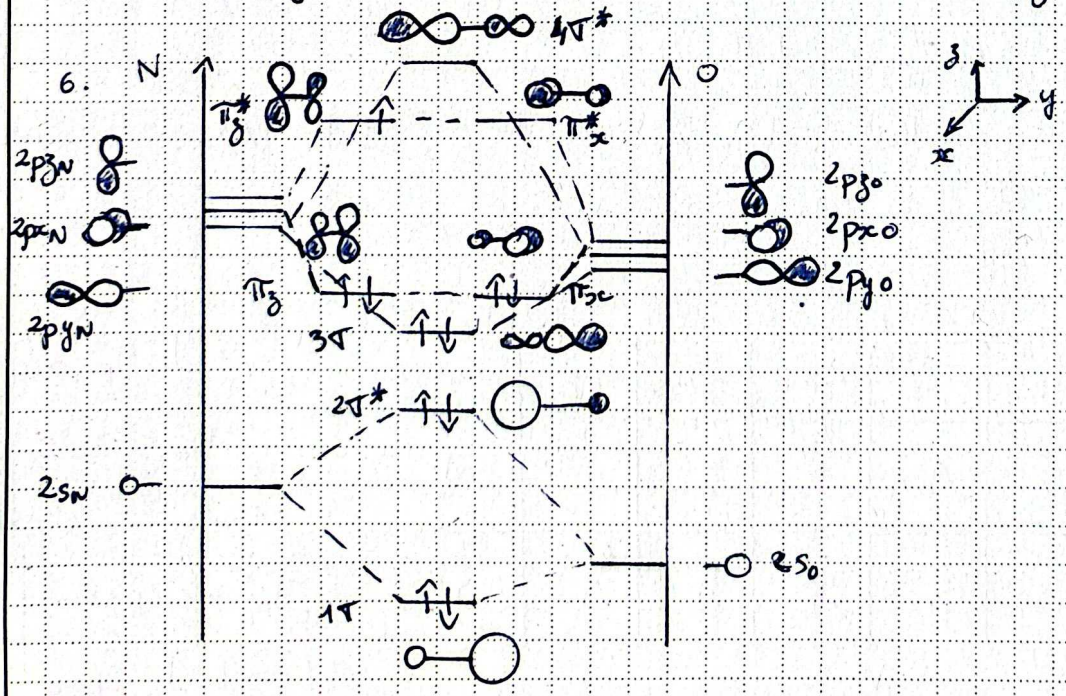
5. N apporte 5 e^-, chaque O apporte 6 e^- → 17 e^-

⇒ SO = OMO

C'est l'interaction entre $2p_y$, π_y et σ_x

sur la figure, on reconnait les interactions des p_y des 3 atomes

6.



N° .../...

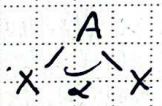
7. L'électron non apparié est plutôt sur N de NO

idem pour le fragment NO_2 et l'interaction entre les 2 fragments se fait par les 2 e^- célibataires qui amènent à une liaison N-N et une seule forme proposée cette liaison.

8. Un seul isomère présente la liaison N–N ⇒ idem que la théorie des OM.

9. C'est la N–O de NO qui est plus courte, les 2 autres ont besoin de "s'écarter" et de s'éloigner malgré un effet mésomère

Ex 2.

1. Il s'agit de l'angle entre les liaison 

2. Soit $\alpha = 180°$ soit $\alpha < 180°$

3. $E_{tot} = 2E_{HOMO} + 2E_{HOMO-1} + 2E_{HOMO-2} + 2E_{HOMO-3}$ car $2e^-$ par HOMO

→ 180° : $E_{tot} = 2\times(-14) + 2\times(-14) + 2\times(-22) + 2\times(-35) = -170$ eV

120° : $E_{tot} = 2\times(-14) + 2\times(-16) + 2\times(-21) + 2\times(-36) = -174$ eV

→ coudée + stable

4. 180° → $E_{tot} = -50{,}4$ eV 120° → −48 eV

→ linéaire + stable

5. VSEPR H_2O : AX_2E_2 → coudée BeH_2 : AX_2 → linéaire

6. ??

Ex 3.

Ex3

1.

	σ_{H_2}	$\sigma^*_{H_2}$	$2s_C$	$2p_{xC}$	$2p_{yC}$	$2p_{zC}$
xOy	S	A	S	S	S	A
yOz	S	S	S	A	S	S

→ 1 interaction à 3 OM

σ_{H_2} ↔ $2s_C$, $2p_{yC}$

→ 1 interaction à 2 OM

$\sigma^*_{H_2}$ ↔ $2p_{zC}$

→ 1 non liante $2p_{xC}$

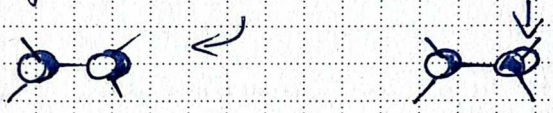
N° .../...

ϕ_1 : $\sigma_{H_2} \leftrightarrow 2s_C$ ϕ_2 : $\sigma^*_{H_2} \leftrightarrow 2p_{3c}$ ϕ_3 : $\sigma_{H_2} \leftrightarrow 2p_{yc}$ ϕ_4 : $2p_{xc}$

ϕ_5 : $\sigma_{H_2} \leftrightarrow 2p_{yc}$ ϕ_6 : $\sigma^*_{H_2} \leftrightarrow 2p_{3c}$

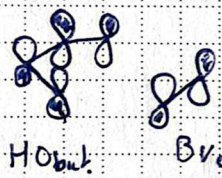
2. Recouvrement ϕ_3 de type σ alors que ϕ_4 donne un recouvrement π qui est moins déstabilisé

3. Il y a 12 e^- à placer → HO = $\pi\phi_4$ et BV = $\pi^*\phi_4$



4. Pa cycloaddition nécessite le recouvrement de la BV d'un fragment par la HO de l'autre or ce recouvrement est nul

5.



HO but. BV eth.

→ recouvrement ≠ 0