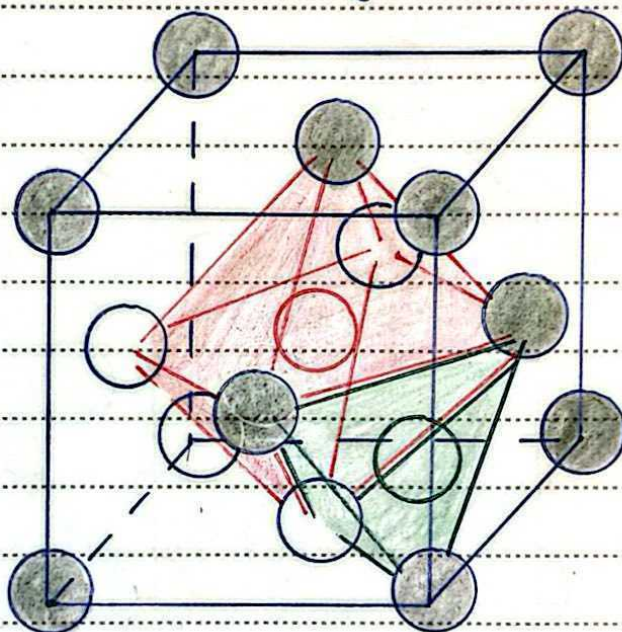


DS1 - corrigé.

Exercice 1

1



site octaédrique
site tétraédrique

2. $\text{No}^{2-} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4 \text{ O}^{2-} \text{ par maille}$

3. $N_{\text{tetra}} = 8 \rightarrow 1 \text{ Fe}^{2+} \text{ par maille}$
 $N_{\text{octa}} = 4 \rightarrow 2 \text{ Cr}^{3+} \text{ par maille}$

4. FeCr_2O_4 charge portée par Cr : $t=3$.

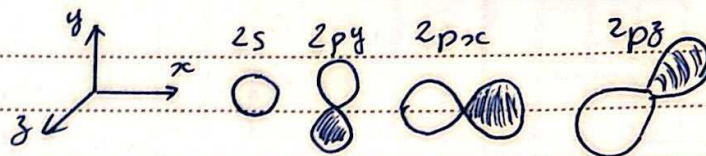
5. Site octa. contact sur arête $\Rightarrow \frac{a}{2} = r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{O}} \Rightarrow r_{\text{O}} = \frac{419}{2} - 140 = 70 \text{ pm}$
 site tetra. contact diagonale du cube $\Rightarrow \frac{a\sqrt{3}}{4} = r_{\text{O}^{2-}} + r_{\text{t}} \Rightarrow r_{\text{t}} = 41 \text{ pm}$

6. Les ions sont plus gros que les places libres $\Rightarrow$ cristal déformé

7. $\rho = \frac{m}{V} = \frac{4M(\text{O}) + M(\text{Fe}) + 2M(\text{Cr})}{N_A \times a^3} \times 10^{-3} = 5058 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$

Exercice 2.

8. OA de valence : 2s et 2p



9. $Z^* = Z - \sigma = 8 - (2 \times 0,85 + 5 \times 0,35) = 4,55$

10. $E = -13,6 \times \frac{Z^{*2}}{n^{*2}} = -70,4 \text{ eV}$

11. $\langle O = \bar{O} \rangle$

12. 2 conditions : - Les 2 OA doivent avoir un recouvrement $\neq 0$
 - leur écart d'énergie doit être $\leq 10 \text{ eV}$ environ
 $\Rightarrow 8 \text{ OM}$.

13. $\int_{\text{espace}} \psi_+^2 d\tau = 1$ et $\int_{\text{espace}} \psi_-^2 d\tau = 1$

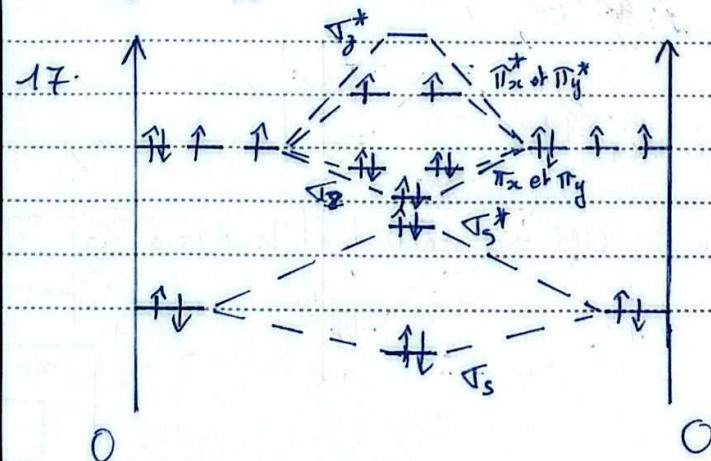
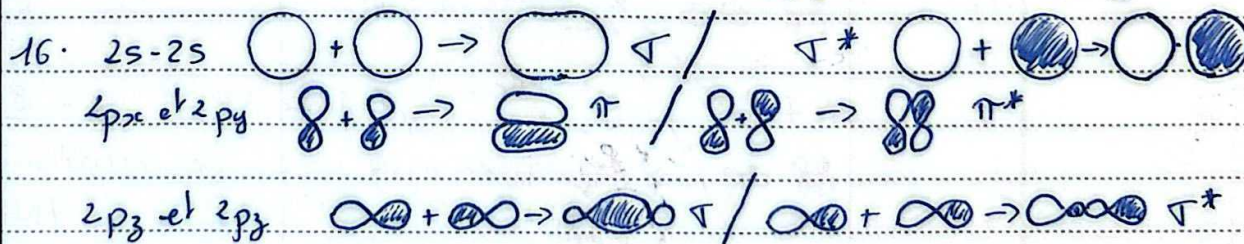
$\Rightarrow A^2 \times \left[\int_{\text{espace}} \chi_1^2 d\tau + \int_{\text{espace}} \chi_2^2 d\tau + 2 \int_{\text{espace}} \chi_1 \chi_2 d\tau \right] = 1 \rightarrow A^2 (1 + 1 + 2S) = 1 \Rightarrow A = \frac{1}{\sqrt{2+2S}}$

de la même manière, $B = \frac{1}{\sqrt{2-2S}}$

S est le recouvrement, $S > 0$ pour liante et $S < 0$ pour antiliante

14. Déterminant $(\alpha - E)^2 = (\beta - ES)^2 \Rightarrow \alpha - E = \pm (\beta - ES)$
 $\Rightarrow E_+ = \frac{\alpha + \beta}{1 + S}$ et $E_- = \frac{\alpha - \beta}{1 - S}$

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



O_2 est paramagnétique
 Spin : $m_s = 1$

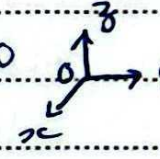
config. $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_p)^2 (\pi_x)^2 (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^1 (\pi_y^*)^1$

Exercice 3

18. BH_3 , en VSEPR $\text{AX}_3 \Rightarrow$ Trigonale plane avec angles de 120°

19. Fragment $\text{H}_2 \Rightarrow \nabla_{\text{H}_2}$ et $\nabla_{\text{H}_2}^*$
 $\text{H} \Rightarrow 1s$

interactions entre ∇_{H_2} et $1s \Rightarrow \varphi_1$ φ_2 φ_3

20.  Molecule dans le plan $\text{yOz} \rightarrow \text{xOy}$ pas plan de sym

	φ_1	φ_2	φ_3	$2s_B$	$2p_{x_B}$	$2p_{y_B}$	$2p_{z_B}$
xOz	S	A	S	S	S	A	S
yOz	S	S	S	S	A	S	S

en étudiant les recouvrements, on voit que $S(\varphi_1 \leftrightarrow 2p_{z_B}) = 0$
 et $S(\varphi_3 \leftrightarrow 2s_B) = 0$

$\Rightarrow$ 3 interactions $2s_B \leftrightarrow \varphi_1$; $2p_{z_B} \leftrightarrow \varphi_3$ et $2p_{y_B} \leftrightarrow \varphi_2$

21. $1a_1'$ $1e'$ et $1a_2''$

22. BH_3 : $\text{me}^- = 3 + 3 = 6e^-$ donc après remplissage des e^-
 $\text{HO} : 1e'$ (liante) $\text{BV} : 1a_2''$ (non liante)

23. $1a_1$ $1e_y$ $1e_x$
 $2a_1$

24. Les 3 H se rapprochent et l'angle passe de 120° à 109°
or l'interaction est liante $\Rightarrow$ stabilisation

25. La différence vient des OA de N et B. N est plus
électronégatif donc OA 2s de N plus basse $\Rightarrow$ interaction avec
 H_3 moins forte (plus l'écart d'ny est grand moins l'interaction
est forte). Plus difficile de conclure pour les 2p

26. NH_3 a un doublet non liant $\Rightarrow$ nucléophile $\Rightarrow$ interagit
avec sa HO donc 2as (8e à placer) (structure pyramidale)
 BH_3 joue le rôle d'électrophile $\Rightarrow$ interagit avec sa BV
donc 1a₂ (structure plane)

27. La liaison se fait avec le doublet non liant de NH_3
entièrement fourni par $NH_3 \Rightarrow$ pas liaison covalente simple
mais dite de coordination

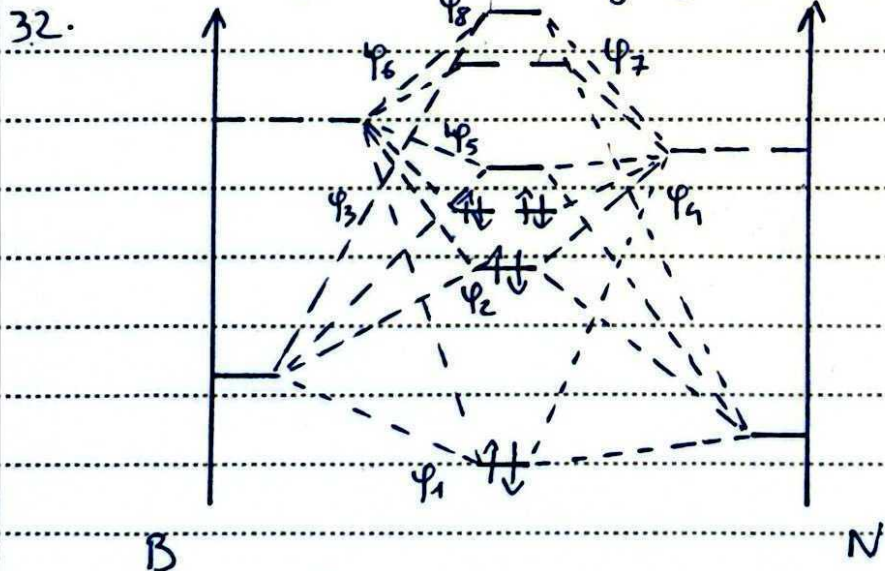
Exercice 4

28. B (Z=5) : $1s^2 2s^2 2p^1$

29. m.o. = +III perdes tous e^- ou -V gain de $5e^-$
composé usuel BH_4^- ion tétrahydroborate

30. $1N \equiv B$ $ne^- = 5 + 3 = 8 \rightarrow 4$ doublets

31. N est plus électronégatif que B $\rightarrow E_N < E_B$



33.

ψ_i	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6	ψ_7	ψ_8
figure	H	A	E	D	B	C	G	F

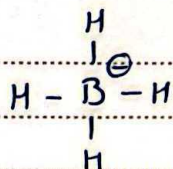
34. OM π liante développée sur N car $\chi_N > \chi_B$ et E_N plus proche que E_B .

35. OM π^* antiliante, polarisée vers B car E plus proche de E_B

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

Exercice 5

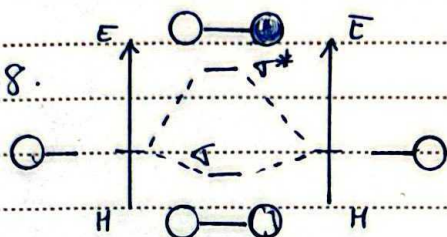
37.



VSEPR $AX_4 \Rightarrow$ géométrie tétraédrique

$\chi(\text{B}) < \chi(\text{H}) \Rightarrow$ libère des ions $\text{H}^{\ominus}$

38.



σ est liante σ^* antiliante

39. ψ_1 est liante $\Rightarrow$ + stable $\Rightarrow -16,6 \text{ eV}$

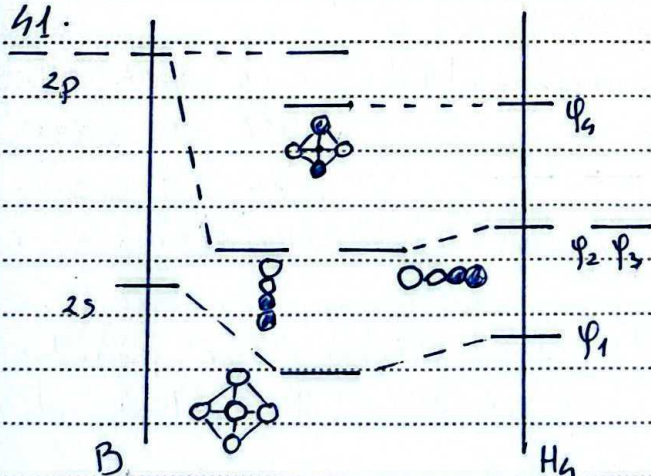
ψ_2 et ψ_3 sont dégénérées (identiques par rotation) moins antiliantes que $\psi_4 \Rightarrow -13,6 \text{ eV}$

ψ_4 est la + antiliante $\Rightarrow -9,6 \text{ eV}$

40. Étudions les recouvrements

	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	
2s	$S \neq 0$	$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$	$\Rightarrow 3 \text{ interactions à 2 orbitales}$
2p _x	$S = 0$	$S = 0$	$S \neq 0$	$S = 0$	$2s \leftrightarrow \psi_1$
2p _y	$S = 0$	$S \neq 0$	$S = 0$	$S = 0$	$2p_x \leftrightarrow \psi_3$
2p _z	$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$	$S = 0$	$2p_y \leftrightarrow \psi_2$

41.

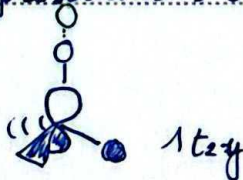
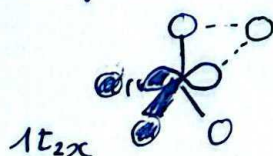


Difficile de placer les antiliantes.

42: Diag 2: plan carré (étudié avant) Diag 1: tétraèdre

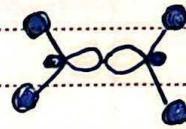
$8e^-$ à ranger $\Rightarrow$ diag 1 $\oplus$ stable $\Rightarrow$ cohérent avec la VSEPR.

43. Question délicate, la 1s de H va interagir avec les plus gros lobes $\Rightarrow$ 1 lobe de H dans $1t_{2x}$ ou 1 lobe de H dans $1t_{2y}$. On peut envisager les 2 représentations suivantes (H ajouté en vert.)

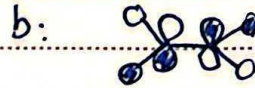


Exercice 6

44. OM4 : liante entre 2 fragments c :



OM5 : antiliante " " " "



OM6 : liante " " " "



OM7 : antiliante " " " "

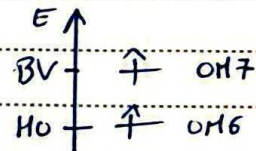


$\text{CH}_4 \rightarrow 12e^- \text{ de valence} \Rightarrow \text{HO: OM6} \text{ et BV: OM7}$

45. orbitales π , approches latérales des orbitales donc selon σ_z ici donc les OM issues de d $\Rightarrow$ OM6 et OM7

46. Pour faire la cycloaddition de 2 éthènes, la HO de l'un interagit avec la BV de l'autre. Selon les critères des OM, on aurait $S \neq 0$ et un écart énergétique $> 10 \text{ eV}$.

47. 1^{er} état excité, $1e^-$ de la HO monte dans la BV



48. $i = \frac{7-5}{2} = 1 \Rightarrow$ structure avec 1 liaison e^- célibataires.



49. 4 interactions envisageables

OM6 - OM6 : $S \neq 0$ $\Delta E < 10 \text{ eV}$

OM7 - OM7 : $S \neq 0$ $\Delta E < 10 \text{ eV}$

2 respectent les critères

OM6 - OM7 : $S = 0$

OM7 - OM6 : $S = 0$

50. Avec l'état excité, 2 interactions à $2e^-$ peuvent avoir lieu or ces interactions sont favorables $\Rightarrow$ la réaction peut se faire

51. Pour exciter un éthène, il faut faire une transition $\text{HO} \rightarrow \text{BV}$

$$\Rightarrow \Delta E = \frac{hc}{\lambda} \Rightarrow \lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{6,63 \times 10^{-34} \times 3,0 \times 10^8}{11,9 \times 1,6 \times 10^{-19}} = 1,04 \times 10^{-7} \text{ m}$$

$\Rightarrow \lambda = 104 \text{ nm}$, domaine des UV