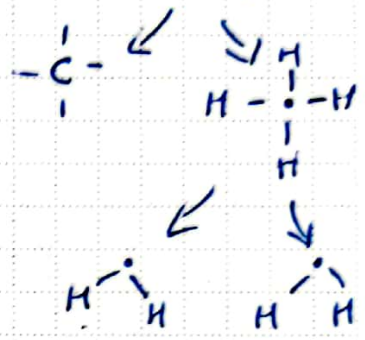
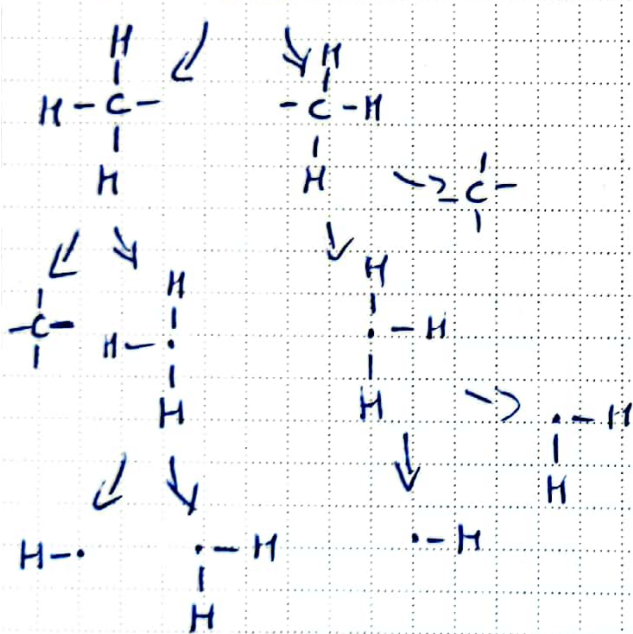
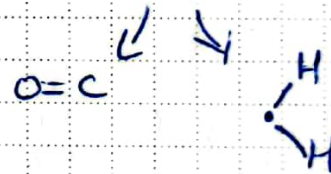


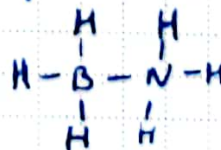
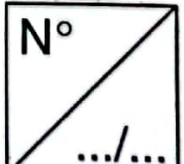
Exercices - Corrigé

(1)

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

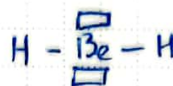
Applications directes du coursEx 11. CO_2 2. BH_3 3. CH_4 4. C_2H_6 5. CH_2O Ex 21. interaction prépondérante entre la différence HO-BV Pa $\oplus$ petite $\Rightarrow$ HO de NH_3 et BV de BH_3 $\rightarrow$ électrophile : BH_3 nucléophile : NH_3

2. Liaison entre N et B

3. l'OM formée est proche de la HO de NH_3 (en mzy) $\Rightarrow$ majoritairement situé sur N.

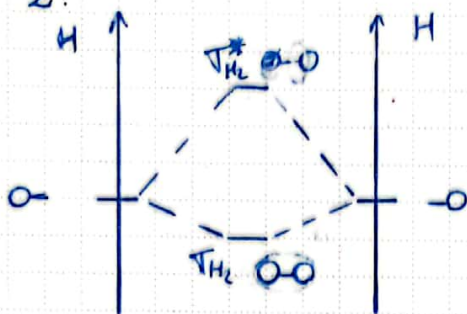
Ex3

1.



→ linéaire

2.



3.

les OA 2s et 2p

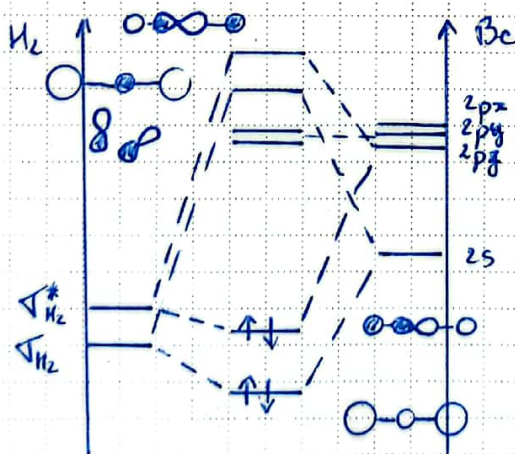


4.

		xO_y	xO_z	yO_z
H_2	σ_{H_2}	S	S	S
	$\sigma_{\text{H}_2}^*$	AS	S	S
Be	2s	S	S	S
	2px	S	S	AS
	2py	S	AS	S
	2pz	AS	S	S

5. interactions entre σ_{H_2} et 2s puis avec $\sigma_{\text{H}_2}^*$ et 2pz
reste 2 non liants, 2px et 2py

6.



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

⇒ 2 liaisons dans Lewis

2px et 2py vides → 2 lacunes sur Be

Ex4

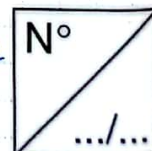
1. Nucleophile HO^-

site électrophile: C carbonyle $\text{C}=\text{O}$

2. électrophile donc BV

3. chlorure d'acyle > anhydride d'acide > acide carboxylique > ester > amide

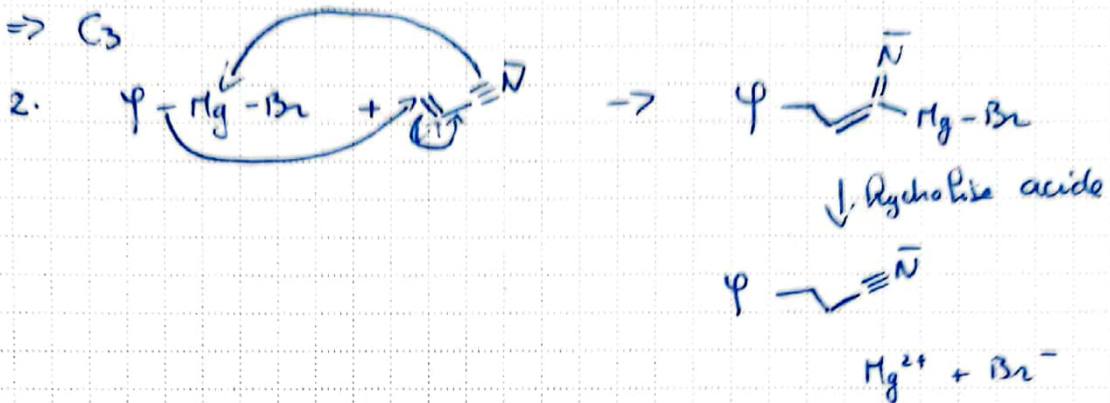
4. acide faible → réaction acide-base avec HO^- primordiale



Ex 5

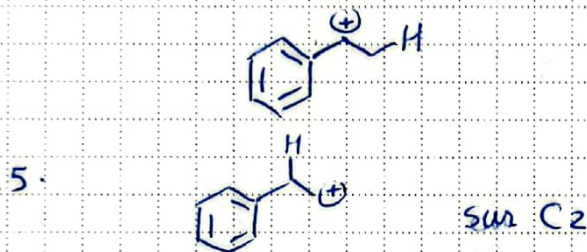
1. Bromure de phénylmagnésium = nucléophile
⇒ acétylénitrile = électrophile → on cherche la BV la + importante

⇒ C3



3. Sous contrôle de charge, on cherche l'atome le + δ^+ ⇒ C1

4. H^+ électrophile → styrène = nucléophile → + haute HO → C1

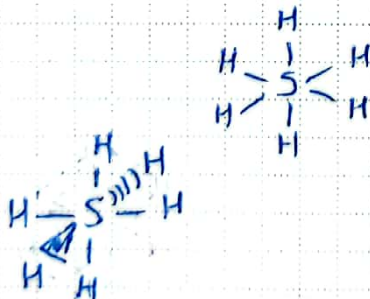


carbocation secondaire + stable car charge délocalisée dans le cycle, ce qui stabilise → en accord avec l'étude orbitale

S'entraîner

Ex 1

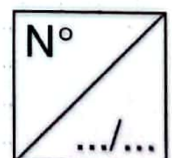
1.



Ne respecte pas la règle de l'octet
VSEPR → octaèdre

2.

C	B	D	E	A	F
ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	ψ_5	ψ_6
Op.m	1p.m	1p.m	1p.m	2p.m	2p.m



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

4

		xOy	xOz	yOz
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

ne rien
écrire
dans

la
partie
barrée

interactions: $F, A, C \leftrightarrow 3s$

$B \leftrightarrow 3p_x$

$D \leftrightarrow 3p_z$

$E \leftrightarrow 3p_y$

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

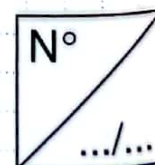
6. $(a_{1g})^2 (t_{1u})^6 (e_g)^4$ car $H_6 \rightarrow 6e^-$ et $S \rightarrow 6e^-$

7. $i = \frac{8-0}{2} = 4$ on 6 liaisons covalentes dans SH₆

8. on voit que $S > 0$ pour $A \leftrightarrow 3d_{x^2-y^2}$ et $F \leftrightarrow 3d_{z^2}$

$\Rightarrow$ 2 nouvelles OH liaisons sous $e_g \rightarrow i$ va augmenter

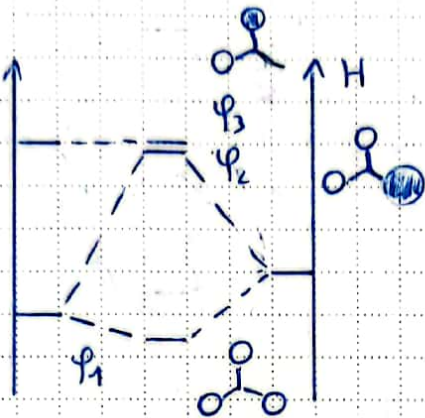
$i = \frac{12-0}{2} = 6$ ce qui correspond aux 6 doubles liaisons
du schéma de Lewis.



Exercices - Corrigé

(2)

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

EX 21. H_2 

2.

		xO_z	not $\frac{2\pi}{3} p_z$
H_2	ψ_1	S	S
	ψ_2	S	$\emptyset$
	ψ_3	A	$\emptyset$
N	2s	S	S
	2px	S	$\emptyset$
	2py	A	$\emptyset$
	2pz	S	S

3. interactions: $\psi_1 \leftrightarrow 2s, 2p_z$
 $\psi_2 \leftrightarrow 2p_x$
 $\psi_3 \leftrightarrow 2p_y$

4. ψ_1 ψ_2 ψ_3 ψ_4 ψ_5 ψ_6 ψ_7

liant liant liant quasi non liant anti liant anti liant

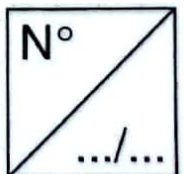
$\psi_1-2s-2p_z$ ψ_3-2p_y ψ_2-2p_x $\psi_4-2s-2p_z$ ψ_5-2p_y ψ_6-2p_x $\psi_7-2s-2p_z$

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

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

EX 3

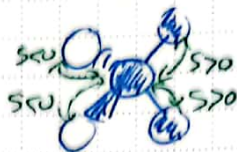
1.	ψ_1	ψ_2	ψ_3	ψ_4	S	px	py	pz
xO_y	S	S	A	S	S	S	S	A
yO_z	S	S	S	A	S	A	S	S



2.

 ψ_1 et p_y 

$$S_{tot} = 0$$

 ψ_2 et s 

$$S_{tot} = 0$$

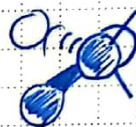
3. Il reste les interactions

$$\psi_1 \leftrightarrow s$$

$$\psi_2 \leftrightarrow p_y$$

$$\psi_3 \leftrightarrow p_z$$

$$\psi_4 \leftrightarrow p_x$$

4. ψ_1 : ψ_2 : ψ_3 : ψ_4 :

4 OH liaisons

5. 4 H apportant $4e^-$ N apporte $5e^- \Rightarrow 9e^- + 1\oplus = 8e^-$

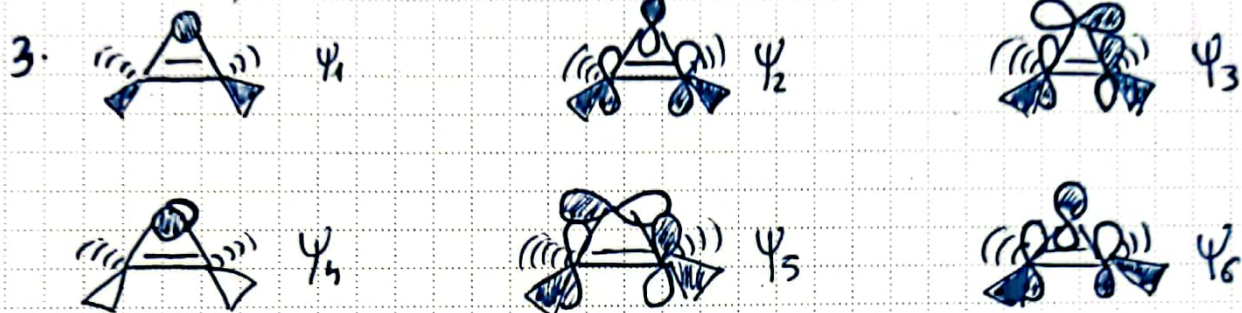
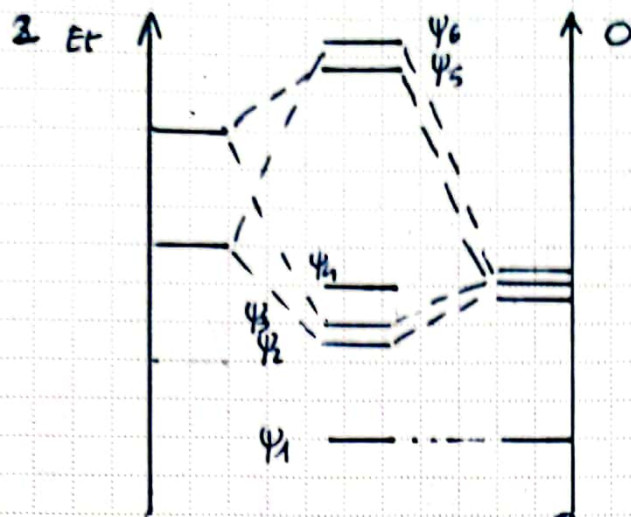
$$\Rightarrow (\psi_1)^2 (\psi_2)^2 (\psi_3)^2 (\psi_4)^2$$

 $\Rightarrow$ 4 liaisons N-HEX4

1.

	π	π^*	$2s$	$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
xOy	..	pas	plan	de symétrie	de la molécule	
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 valide par le critère énergétique



4. éthène $\Rightarrow 2e^-$ (sans 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'éthène

HO: ψ_4 développée sur l'oxygène

5. nucléophile $\leftrightarrow$ HO $\rightarrow$ oxygène
 électrophile $\leftrightarrow$ BV $\rightarrow$ éthène

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

Ex 5

1. $S \rightarrow \cdot \bar{S} \cdot$ $O \rightarrow \cdot \bar{O} \cdot$

$\bar{O}=\bar{S}=\bar{O}$ $\Rightarrow AX_2E1$ donc courbée à 120°

2. S, O et O apportent chacun 4 OA qui vont générer
 $4 \times 3 = 12$ OM.

N°
 .../...

3. S'apporte $6e^-$, chaque apporte $6e^-$

$\Rightarrow 18e^-$ à placer sur les OM

HO = OM9 et BV = OM10

Les écarts d'hy entre butadiène et SO_2 montre que l'interaction se fait entre BV $_{SO_2}$ et HO $_{but}$ ($8,38 < 10,53$)

Cette OM est constitué principalement de $3p_y$, $2p_y$ et $2p_z$



d'après les signes et les valeurs des coefficients

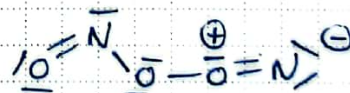
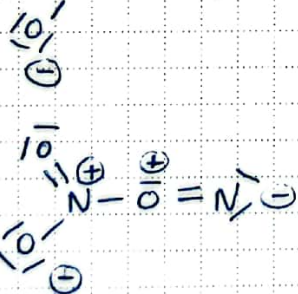
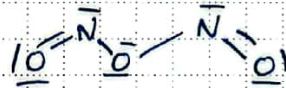
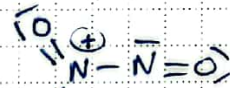
4. $3p_y$, $2p_y$, $2p_z$ c'est une π antiliant

5. Il faut que chaque lobe issue de $3p_y$ puisse interagir avec un C du butadiène, ce qui justifie l'orientation de SO_2
 $\Rightarrow$ recouvrement maximal

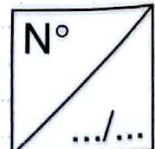
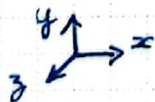
Approfondir

Ex 1

1.



2.



Exercices : corrigé

(3)

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

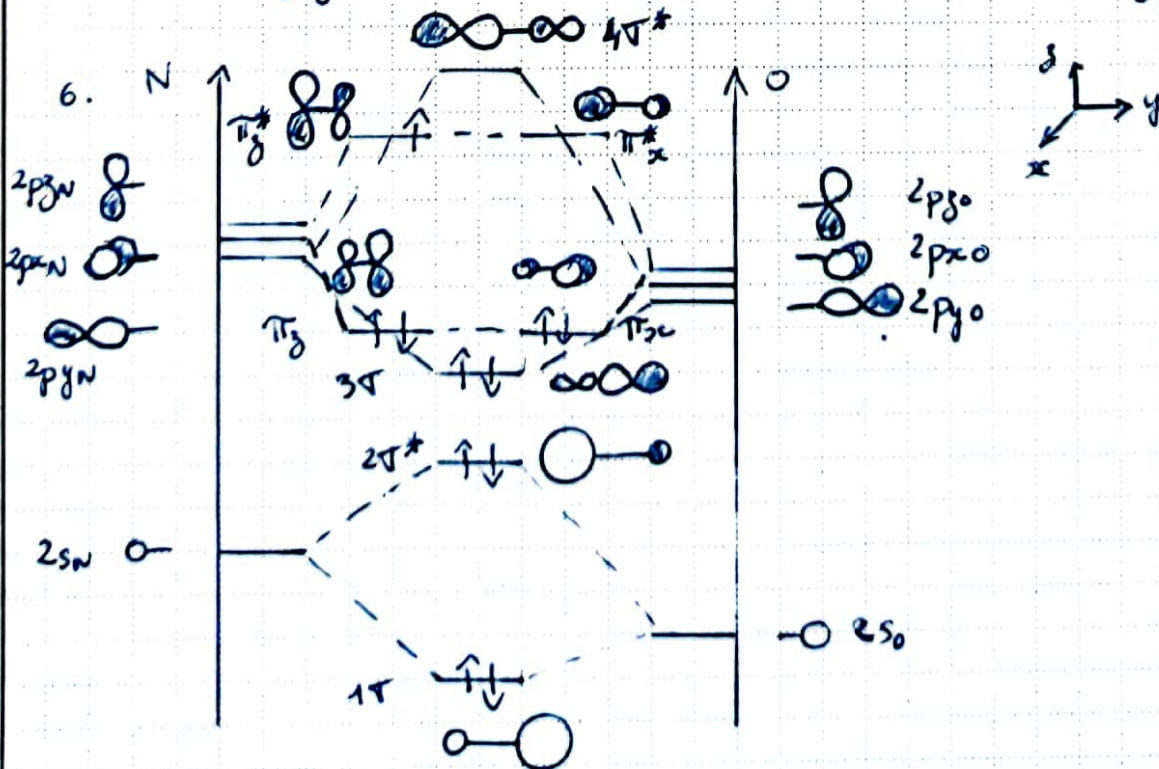
3.	2s	2p _x	2p _y	2p _z	σ	σ^*	σ_x	π_y	π_z	π_y^*	π_z^*	σ_z^*
xOy	S	S	S	A	S	S	S	S	A	S	A	S
yOz	S	A	S	S	S	A	S	S	S	A	A	A

4. JP ya 1 interaction à 5 orbitales $2s-2p_y \leftrightarrow \sigma - \sigma_x - \pi_y$
 1 interaction à 4 orbitales $2p_x \rightarrow \sigma^* - \pi_y^* - \sigma_z^*$
 1 interaction à 2 orbitales $2p_z \rightarrow \pi_z$
 1 orbitale non liée π_z^*

5. N apporte $5e^-$, chaque O apporte $6e^- \rightarrow 17e^-$
 $\Rightarrow SO = OM9$

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

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



N°
.../...

7. L'électron non apparié est plutôt sur N de NO
idem pour le fragment NO₂ or l'interaction entre
les 2 fragments se fait par les 2 e⁻ célibataires qui
amènent à une liaison N-N or une seule forme propose
cette liaison.

8. Un seul isomère présente la liaison N-N $\Rightarrow$ 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 liaisons



2. Soit $\alpha = 180^\circ$ soit $\alpha < 180^\circ$

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

$\rightarrow 180^\circ: E_{tot} = 2 \times (-14) + 2 \times (-14) + 2 \times (-22) + 2 \times (-35) = -170 \text{ eV}$

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

$\rightarrow$ courbée + stable

4. $180^\circ \rightarrow E_{tot} = -50,4 \text{ eV}$

$120^\circ \rightarrow -48 \text{ eV}$

$\rightarrow$ linéaire + stable

5. VSEPR H₂O: AX₂E₂ $\rightarrow$ courbée

BeH₂: AX₂ $\rightarrow$ linéaire

6. ??

Ex 3

1.	σ_{H_2}	$\sigma_{H_2}^*$	$2s_c$	$2p_{x,c}$	$2p_{y,c}$	$2p_{z,c}$
xOy	S	A	S	S	S	A
yOz	S	S	S	A	S	S

$\rightarrow 1 \text{ interaction à } 30^\circ$

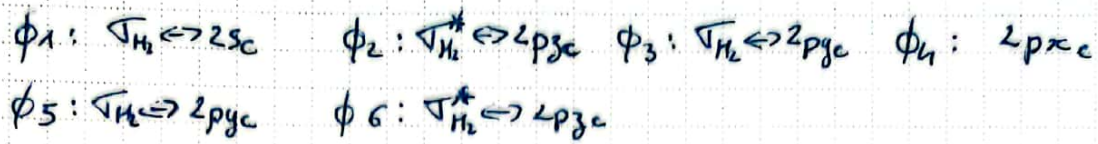
$\sigma_{H_2} \leftrightarrow 2s_c, 2p_{y,c}$

$\rightarrow 1 \text{ interaction à } 20^\circ$

$\sigma_{H_2}^* \leftrightarrow 2p_{z,c}$

$\rightarrow 1 \text{ non liante } 2p_{x,c}$



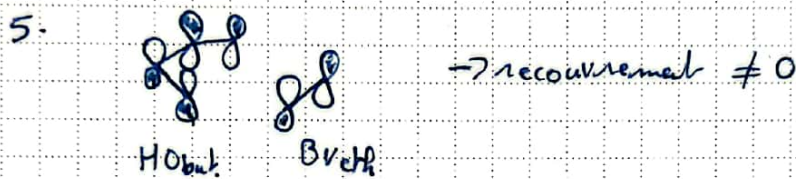


2. Recouvrement ϕ_3 de type σ alors que ϕ_4 donne un recouvrement π qui est moins déstabilisé

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

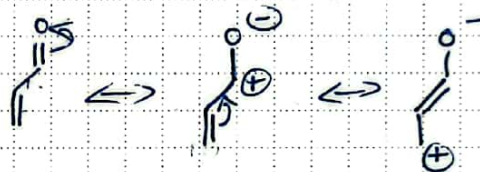


4. La cycloaddition nécessite le recouvrement de la BV d'un fragment par la HO de l'autre or ce recouvrement est nul



Ex 4

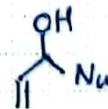
1.



2. Avec un Nu^- , l'acroléine joue le rôle d'électrophile donc on regarde la BV or, c'est C3 qui a le $\oplus$ haut coeff sur la BV

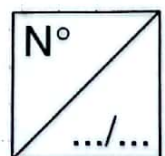


3. Sous contrôle de charge, on regarde le C qui a le $\oplus$ grande charge $\Rightarrow C1 \rightarrow$ mécanisme différent



4. Pour le contrôle orbitalaire, la HO de Me_2CuLi est la + proche de la BV de l'acroléine $\rightarrow$ schéma 2

Pour $MeLi$, la HO est basse en moy et va peu interagir avec la BV de l'acroléine $\Rightarrow$ contrôle de charge



Ex 5

ne rien
écrire
dans

la
partie
barrée

1. Pour C_6H_{12} on reconnaît les 2° de C et les 1° de H.

Pour C_3H_6 , on voit que les 2° de C prennent toute la place

2. Il y a une réaction entre la BV des cycles et la HO du Nu
or la BV de C_3H_6 est $\oplus$ basse $\rightarrow \oplus$ réactive

3. On observe des liaisons C-C à caractère antiliant $\rightarrow$ fragile
sous l'action d'un Nu

