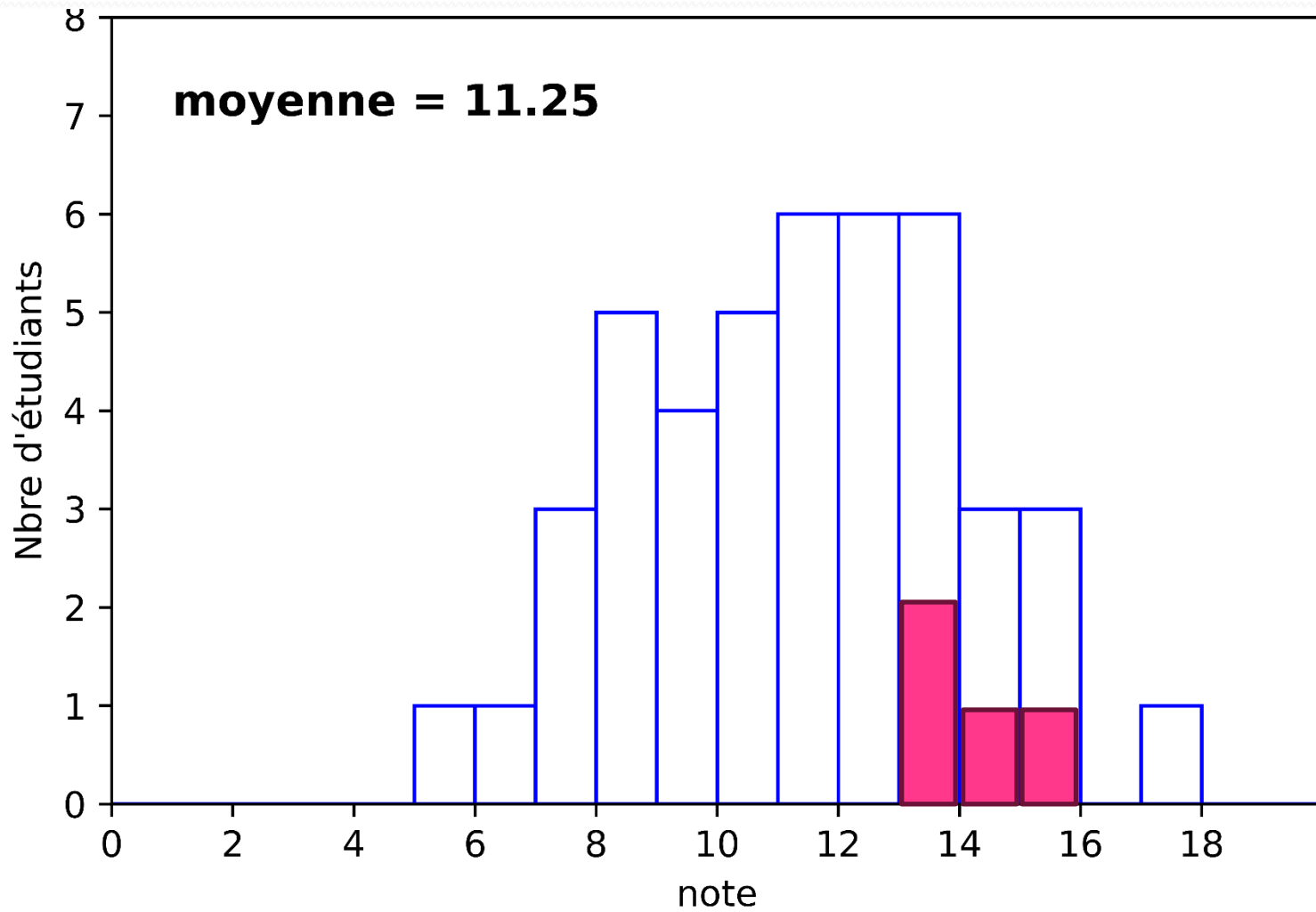


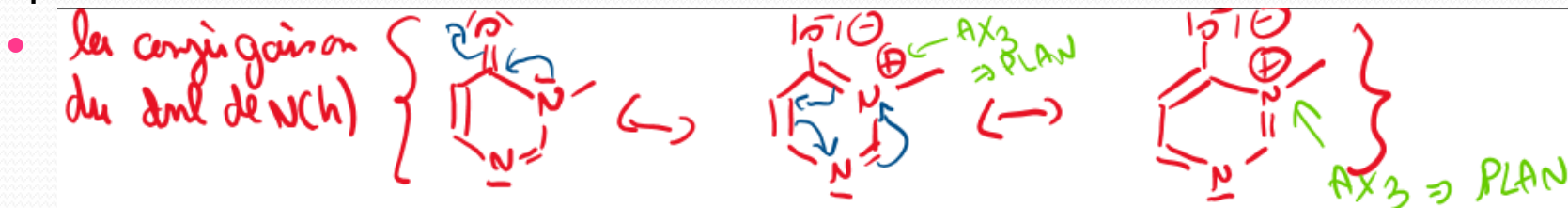


DS 1



Ex 1

- Trop de structures de Lewis incorrectes !!!
 - interdit de dessiner une structure avec C, O ou N excédant l'octet
 - les structures où C, O ou N sont déficitaires p/r à l'octet ont un poids très faible (règle 1)
- 2- En fait l'environnement autour de l'azote du haut est plan. Proposer une explication.

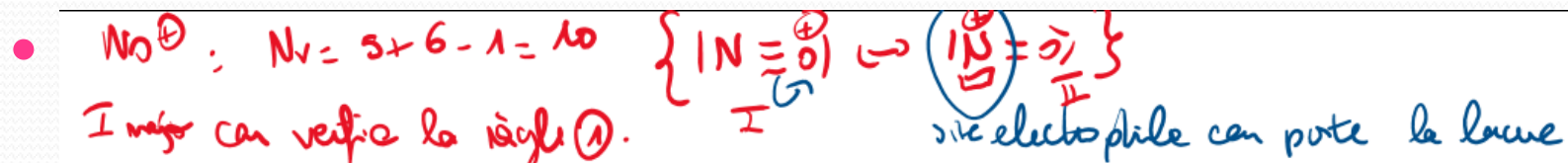


- 9- L'ion azide N_3^- présente une structure linéaire ; une seule longueur de liaison $d_{NN} = 116$ pm est expérimentalement observée dans ce composé. Établir les différentes formules mésomères de cet ion. Commenter sa structure en liaison avec l'hybride de résonance



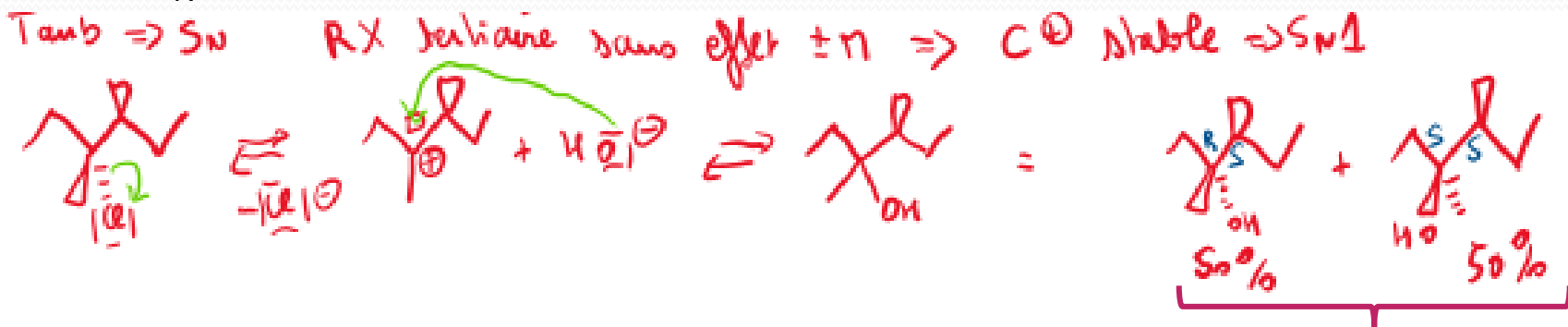
A-B	d_{A-B} (pm)	$d_{A=B}$ (pm)	$d_{A \equiv B}$ (pm)
NN	145	125	110
NO	138	118	

- 9- Indiquer le site électrophile du cation nitrosonium.

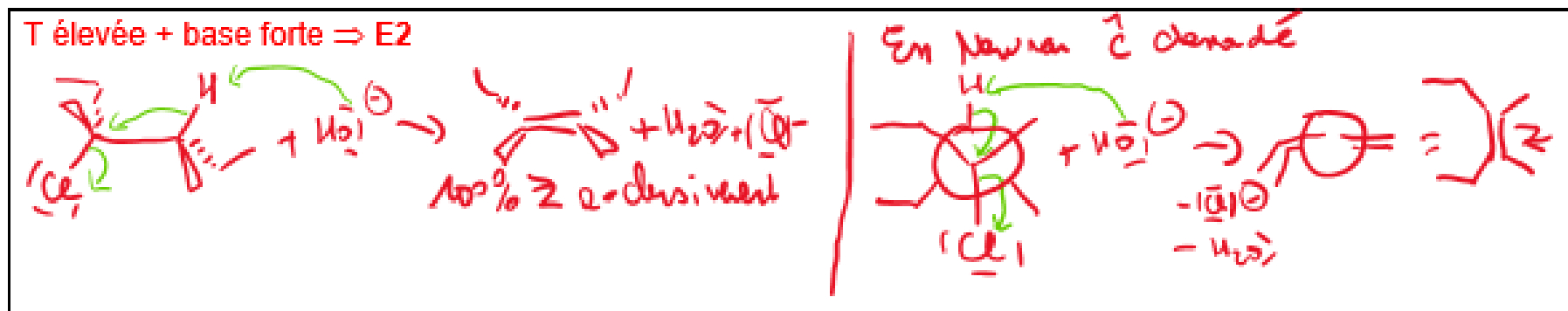


Ex 2 : DECEVANT

- A Tamb
 - S_N laquelle ? STABILITE du C^+



- A chaud
 - E, Laquelle ? Force de la base



- VOUS DEVEZ APPRENDRE DE VOS ERREURS !!! Cad étudier la correction du DM 1

10. En plus, indiquer le type de mécanisme et le produit majoritaire selon les COP suivantes

cas	Réactif	COP	Type de mécanisme, justification	Produit(s)
a)		CH ₃ OH, <u>T ambiante</u>	→ S _N RX II ^{aire} ⇒ C ⁺ bon CH ₃ OH mauvais Nu ⇒ S _N A	
b)		CN ⁻ , <u>T ambiante</u>	→ S _N RX II ^{aire} ⇒ C ⁺ Bon C≡N ⁻ BON Nu ⇒ S _N 2	
c)		<u>HO⁻</u> , <u>Δ</u>	→ E Base forte E2	

Ex 3 : un carnage... ($\approx 4/20$)

- $v = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$
- on cherche α et β
 - soit dégénérescence de l'ordre, soit proportion stoechiométrique :
 - Ici : » Différentes expériences sont menées à différents pH constants »
 - $[\text{H}^+] = \text{constante}$, et $[\text{HO}^-] = K_e / [\text{H}^+] = \text{constante}$ '
 - dégénérescence de l'ordre p/r à HO-
 - $v = k_{\text{app}} [\text{Fe}^{2+}]^\alpha$
 - méthode différentielle $\ln v = f(\ln C)$: NON
 - Méthode du temps $\frac{1}{2}$: NON
 - Méthode intégrale : OUI !!!
 - si $C = f(t)$ est une droite : ordre 0
 - Si $\ln C = f(t)$ est une droite : ordre 1
 - si $1/C = f(t)$ est une droite : ordre 2

- $v = k_{app}[Fe^{2+}] = -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt}$

- $\Rightarrow \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0} = -k_{app}t$, avec $k_{app} = k[HO^-]_0^\beta$

- Comment trouver β

- variation de k_{app}

- $k_{app} = k[HO^-]_0^\beta$

- pour faire « descendre la puissance » on passe au ln ou au log

- $\log(k_{app}) = \log(k) + \beta \times \log([HO^-]_0)$

- pourquoi log ??? Car $\log([HO^-]_0) = pH - pKe$

- donc $\log(k_{app}) = f(\log([HO^-]_0)) = f(pH - pKe)$,

- β correspond à la pente

- $k = 10^0$

- | | | | | | |
|--------------------------------------|------|------|------|------|------|
| Valeurs d'ordonnée : $\log(k_{app})$ | -2.6 | -2.2 | -1.8 | -1.4 | -1.0 |
| Valeurs d'abscisse : $pH - pKe$ | -7.8 | -7.6 | -7.4 | -7.2 | -7.0 |

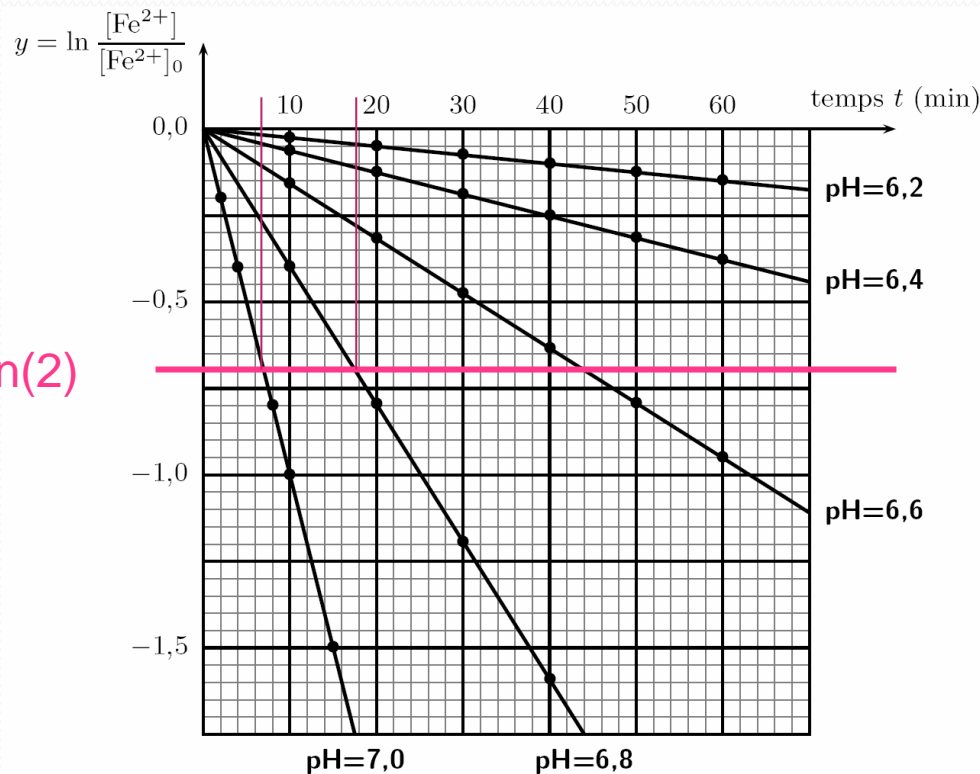
- l'info :

- L19 : `p=np.polyfit(pH-pKe, numpy.log(kapp),1)`

- L23 : `print('beta=',p[0])`

- L24 : `print('k=',10**p[1], 'unité de k')`

- Au laboratoire, les solutions de fer(II) sont conservées en milieu acide. Interpréter ce mode de conservation.
 - Plus le milieu est acide **plus kapp est faible** et donc **plus les solutions en $[\text{Fe}^{2+}]$ se conservent**
 - On peut aussi utiliser **le $t_{1/2}$**



Modélisation des courbes (t en minutes)

$$\begin{aligned} \text{\AA } pH = 6,2, & \quad y = -10^{-2,6} \cdot t \\ \text{\AA } pH = 6,4, & \quad y = -10^{-2,2} \cdot t \\ \text{\AA } pH = 6,6, & \quad y = -10^{-1,8} \cdot t \\ \text{\AA } pH = 6,8, & \quad y = -10^{-1,4} \cdot t \\ \text{\AA } pH = 7,0, & \quad y = -10^{-1,0} \cdot t \end{aligned}$$

Ex 4 :

- Donner le diagramme simplifié d'OM de O_2 , en rappelant son principe de construction et en explicitant les interactions prises en compte. Représenter chaque OM. On prendra **y l'axe internucléaire**.

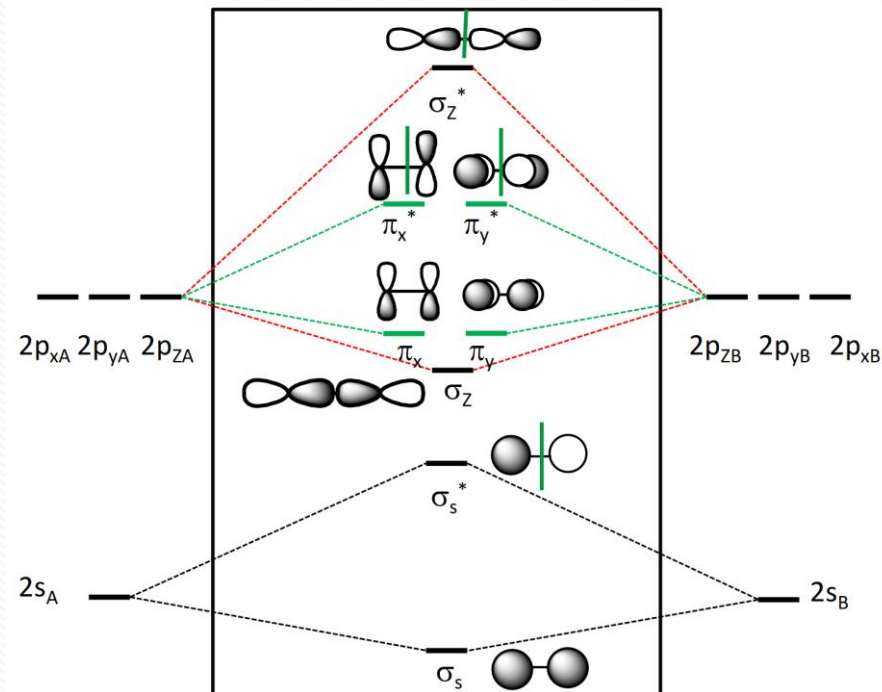
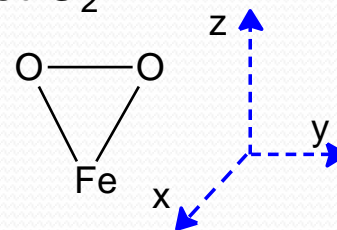


Diagramme du cours :
Si z axe internucléaire

- 34. On s'intéresse au complexe $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$: Nous allons utiliser la méthode des fragments en considérant le fragment Fe et O_2 .

Quels sont les plans de symétrie

- xoz et yoz
- S ou A



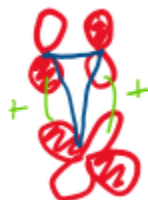
Orbitales	π^*_x	π^*_z	d_{xy}	d_{xz}	d_{yz}	$d_{x^2-y^2}$	d_{z^2}
Plan							
xoy							
xoz	A	A	A	S	A	S	S
yoz	A	S	A	A	S	S	S

- Interaction :

- π^*_x interagit avec la d_{xy}



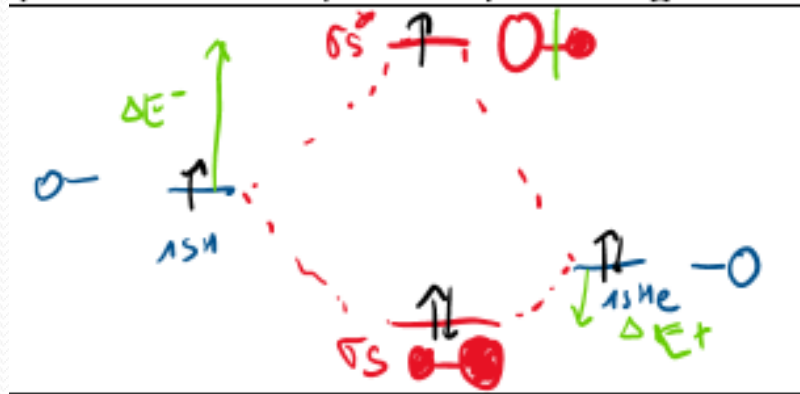
- π^*_z interagit avec la d_{yz}



Attention la géométrie compte :
Triangulaire \neq linéaire !!!

Ex 5 : Bien ($\approx 14/20$)

- Attention à :
 - la dissymétrie
 - $|\Delta E_+| < \Delta E_-$



- Donner la configuration électronique de HHe. Cette molécule peut-elle exister ?
 - **HHe : $\sigma s^2 \sigma s^*1$**
 - $I=(2-1)/1 = 1/2 \Rightarrow$ la molécule peut exister
 - une molécule peut exister dès que $i>0$



That's all Folks!