

UE CHIM101d
Examen (épreuve de type I) - Jeudi 10 janvier 2019 -
durée : 2h

*Calculatrices autorisées uniquement pour effectuer des calculs. Documents interdits.
 Il est conseillé de lire l'ensemble du sujet d'abord. Les parties et exercices sont tous indépendants.*

Données pour tout le sujet (*attention toutes les données ne sont pas utiles*) :

- $1R_y = 13,6 \text{ eV}$;
- constante de Planck $h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s}$;
- rayon de Bohr : $a_0 = 0,0529 \text{ nm}$;
- célérité de la lumière dans le vide : $c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}$;
- charge élémentaire : $e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C}$;
- masse de l'électron : $m_e = 9,1096 \times 10^{-31} \text{ kg}$;
- $1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$;
- Debye : $1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$

		électron écrantant j				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
électron écranté i	1s	0,30	0	0	0	0
	2s,2p	0,85	0,35	0	0	0
	3s,3p	1	0,85	0,35	0	0
	3d	1	1	1	0,35	0
	4s,4p	1	1	0,85	0,85	0,35

FIGURE 1 – Table des constantes d'écran de Slater

1. Questions de cours et de compréhension du cours (*temps indicatif : 5 mn*) _____
 - 1– Définir tous les nombres quantiques nécessaires à la description du comportement d'un électron dans un système hydrogénoïde (notation, nom, intervalle de variation).
 - 2– Expliquer en une phrase l'utilité de la méthode d'hybridation des orbitales atomiques de valence.
 - 3– Quelle propriété détermine la miscibilité d'un solvant à l'eau ? Donner un exemple de solvant miscible à l'eau.

Interaction rayonnement-matière

2. Effet photoélectrique (temps indicatif : 10 mn) _____

Une expérience photoélectrique est effectuée en irradiant une surface propre de métal séparément par un rayonnement laser à 450 nm (bleu) et par un autre à 560 nm (jaune). On mesure le nombre d'électrons éjectés et leur énergie cinétique. Le même nombre de photons est transmis au métal par chacun des lasers, et on sait que les deux fréquences utilisées sont supérieures à la fréquence de seuil du métal.

- 1- Comparer le nombre d'électrons éjectés par chaque rayonnement (aucun calcul numérique n'est nécessaire).
- 2- Comparer l'énergie cinétique des électrons éjectés par chaque rayonnement (aucun calcul numérique n'est nécessaire).

Etude du soufre S (Z=16)

3. Configurations électroniques et modèle de Slater (temps indicatif : 25 mn) _____

Le soufre existe à l'état naturel sous forme élémentaire se présentant comme une poudre jaune (molécules S_2 , S_8 cyclique ...) ou sous forme de composés comme les sulfures qui sont des minerais contenant des ions S^{2-} (pyrite FeS , blende $ZnS...$).

- 1- Donner la configuration électronique du soufre à l'état fondamental.
- 2- Dans quelle période et quelle colonne de la classification périodique est-il situé ?
- 3- Quel ion issu de S va présenter le maximum de stabilité ? Justifier succinctement.
- 4- Donner la configuration électronique de l'ion S^+ à l'état fondamental.
- 5- Définir l'énergie de première ionisation du soufre (en écrivant la « réaction » correspondante) puis la calculer à l'aide du modèle de Slater.

Indication : réfléchir pour minimiser les calculs.

NB : les valeurs des constantes d'écran de Slater, σ_{ij} , se trouvent dans les données.

4. Modèle qualitatif de molécules soufrées (Lewis et VSEPR) (temps indicatif : 30 mn) _____

Données :

$Z(H) = 1$; $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$; $Z(S) = 16$.

Electronégativités : $\chi(H) = 2,1$; $\chi(C) = 2,5$; $\chi(O) = 3,5$; $\chi(S) = 2,5$

- 1- Pour chacune des espèces ci-dessous, représenter une structure de Lewis et ses formes mésomères éventuelles (le soufre est toujours central, relié à O ou à C).

Acide sulfureux H_2SO_3 (aussi noté $OS(OH)_2$, un diacide faible)

Ion sulfite SO_3^{2-} (dibase conjuguée de l'acide précédent)

Méthanethiol CH_3SH

Les solutions d'acide sulfureux et sulfites sont utilisées pour la conservation des fruits secs et des vins (blancs surtout). Le méthanethiol, à l'odeur forte, est ajouté au gaz de ville afin de repérer des fuites éventuelles.

- 2- Représenter et nommer la *géométrie* de chaque espèce en la justifiant par la théorie VSEPR.
- 3- Représenter le moment dipolaire éventuel.
- 4- Expliquer pourquoi il n'y a qu'une seule longueur de liaison S-O dans l'ion SO_3^{2-} , contrairement à la molécule H_2SO_3 qui en présente deux.

5. Etude de la molécule de disoufre S_2 dans la théorie OM-CLOA (*temps indicatif : 25 mn*)

On considère la molécule diatomique homonucléaire S_2 . En première approximation, on utilise uniquement les orbitales de valence de chaque atome de soufre pour construire les orbitales moléculaires de S_2 .

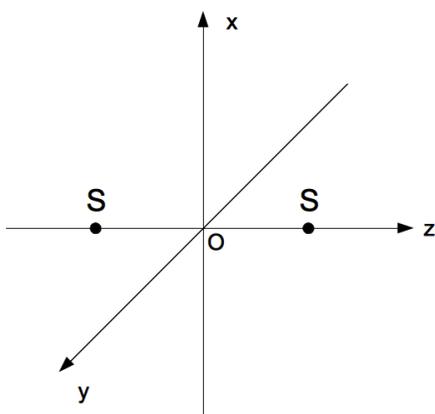


FIGURE 2 – Repère direct pour la molécule de disoufre S_2 .

n°	occ	E(eV)	
8	—	-2.892028	BV
6 à 7	↑ ↑	-10.181417	SOMO
5	↑↓	-13.392091	
3 à 4	↑↓ ↑↓	-14.106118	
2	↑↓	-17.029983	
1	↑↓	-22.454303	

FIGURE 3 – Diagramme et énergies relatives des orbitales moléculaires de S_2 . (Source : Orbimol).

Données : $Z(S) = 16$

Energies des orbitales atomiques de valence du soufre : $3s(S) = -20,2 \text{ eV}$; $3p(S) = -10,4 \text{ eV}$

Remarque importante : la molécule de S_2 fait intervenir des interactions à 4

orbitales s-p, c'est pourquoi le diagramme d'OM, inhabituel, vous est fourni, Figure 3 (inversion de l'ordre en énergie des OM n° 3 et 4 par rapport à l'OM n° 5).

- 1- Compléter dans l'annexe, le tableau d'orbitales moléculaires de S_2 , à rendre avec la copie.
- 2- En vous aidant de la Figure 3, donner la configuration électronique, l'indice de liaison et les propriétés magnétiques de la molécule S_2 . On précise que les OM n° 1, 3, 4, 5 sont liantes, les autres sont anti-liantes.

Notations pour l'écriture de la configuration : les OM de type σ porteront en indice un s ou un z pour indiquer de quelles orbitales atomiques elles proviennent en majorité. Les OM de type π porteront en indice un x ou un y pour la même raison.

6. La molécule de thiophène : étude par la théorie de l'hybridation des orbitales (temps indicatif : 20 mn)

La molécule de thiophène C_4H_4S , molécule cyclique à 5 atomes, est un intermédiaire de synthèse utile en chimie organique (produits phytosanitaires, médicaments comme le lornoxicam, un anti-inflammatoire).

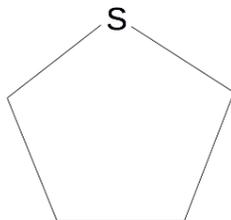


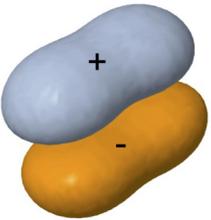
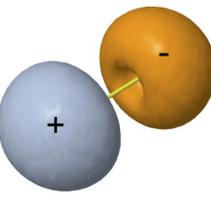
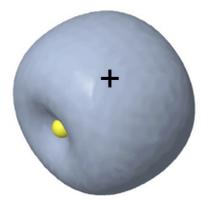
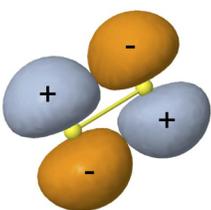
FIGURE 4 – Squelette de la molécule de thiophène.

Données : $Z(H) = 1$; $Z(C) = 6$; $Z(S) = 16$.

- 1- Compléter la structure de Lewis de la molécule de thiophène C_4H_4S et représenter ses formes mésomères.
- 2- En déduire pourquoi, dans des synthèses organiques, le thiophène fait l'objet d'attaques de réactifs électrophiles (« qui aiment les électrons ») et sur quel(s) atome(s) elles ont lieu.
- 3- Indiquer l'état d'hybridation des atomes C et S.
- 4- Quels sont les électrons délocalisables ? Dans quel type d'orbitales se trouvent-ils ?

ANNEXE N.B. : le repère (Oxyz) est légèrement tourné dans l'espace.

N° d'anonymat :

Représentation de l'OM	σ ou π ?	g ou u ?	liante (l) ou antiliante (al) ?	quelle combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques ? (donner les 2 OAs majoritaires en négligeant l'interaction s-p)	Identification de l'OM (numéro)
					
					
					
					

N° d'anonymat :

Représentation de l'OM	σ ou π ?	g ou u ?	liante (l) ou antiliante (al) ?	quelle combinaison linéaire d'Orbitales Atomiques ? (donner les 2 OAs majoritaires en négligeant l'interaction s-p)	Identification de l'OM (numéro)
