

BAREME / 21,5

Université Paris-Sud Paris-Saclay - Faculté des sciences d'Orsay - L1 MPI 2018-2019

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

*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) :

$$1R_y = 13,6 \text{ eV};$$

$$\text{constante de Planck } h = 6,626 \times 10^{-34} \text{ J s};$$

$$\text{rayon de Bohr : } a_0 = 0,0529 \text{ nm};$$

$$\text{célérité de la lumière dans le vide : } c = 2,998 \times 10^8 \text{ m s}^{-1};$$

$$\text{charge élémentaire : } e = 1,602 \times 10^{-19} \text{ C};$$

$$\text{masse de l'électron : } m_e = 9,1096 \times 10^{-31} \text{ kg};$$

$$1\text{eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J};$$

$$\text{Debye : } 1D = 3,33564 \times 10^{-30} \text{ C m}$$

		électron écranant j				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
électron écrané 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

/2,5 1. Questions de cours et de compréhension du cours (*temps indicatif : 5 mn*) _____

1 1– Définir tous les nombres quantiques nécessaires à la description du comportement d'un électron dans un système hydrogénoïde (notation, nom, intervalle de variation).

0,5 2– Expliquer en une phrase l'utilité de la méthode d'hybridation des orbitales atomiques de valence.

1 3– Quelle propriété détermine la miscibilité d'un solvant avec l'eau ? Donner un exemple de solvant miscible avec l'eau.

Solution :

- 1- n nombre quantique principal. $n \in \mathbb{N}^*$
 l nombre quantique secondaire. $0 \leq l \leq n - 1$
 m nombre quantique magnétique. $-l \leq m \leq +l$.
- 2- La méthode d'hybridation des orbitales atomiques de valence décrit la liaison comme due à un échange de spins entre électrons d'orbitales atomiques d'atomes adjacents, de sorte qu'on garde une vision localisée de la liaison.
- 3- Un solvant est miscible à l'eau s'il peut engager des liaisons hydrogène avec l'eau, donc il faut que le solvant soit *protique* ou qu'il possède un atome de N, O, F, Cl porteur de doublets libres. Dans une moindre mesure, la propriété de *polarité* contribue à travers les liaisons de Van der Waals à la miscibilité à l'eau. L'éthanol CH_3CH_2OH est miscible à l'eau.

Interaction rayonnement-matière

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

Solution :

- 1- Comme le même nombre de photons est transmis au métal par chacun des lasers, cela signifie, d'après la quantification des échanges rayonnement-matière, que le même nombre d'électrons est éjecté par chacun.
- 2- L'énergie apportée par chaque photo est :

$$E_{ph} = \frac{hc}{\lambda}$$

Donc comme $\lambda(\text{bleu}) < \lambda(\text{jaune})$, $E_{ph}(\text{bleu}) > E_{ph}(\text{jaune})$: Le laser bleu apporte plus d'énergie par photon, que le laser jaune.

Or l'effet photoélectrique est régi par la conservation de l'énergie :

$$E(\text{photon}) = W_{ext} + E_c(e^-)$$

d'où :

$$E_c(e^-) = E(\text{photon}) - W_{ext}$$

W_{ext} est caractéristique du métal donc le même, la relation impose que :
 $E_c(e^-)(\text{laser bleu}) > E_c(e^-)(\text{laser jaune})$.

Etude du soufre S (Z=16)

/4 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 ...).

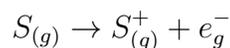
- 0,5** 1- Donner la configuration électronique du soufre à l'état fondamental.
- 0,5** 2- Dans quelle période et quelle colonne de la classification périodique est-il situé ?
- 0,5** 3- Quel ion issu de S va présenter le maximum de stabilité ? Justifier succinctement.
- 0,5** 4- Donner la configuration électronique de l'ion S^+ à l'état fondamental.
- 2** 5- Définir l'énergie de première ionisation du soufre (en écrivant la « réaction » correspondante) puis la calculer à l'aide du modèle de Slater. **0,5**
1,5

Indication : réfléchir pour minimiser les calculs.

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

Solution :

- 1- ${}_{16}S : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$
- 2- 3e période et 16e colonne.
- 3- S^{2-} a 18 électrons comme l'argon donc structure de gaz rare donc ion le plus stable du soufre.
- 4- ${}_{16}S^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$
- 5- Energie de première ionisation du soufre EI_1 :



Calcul de EI_1 par le modèle de Slater : seule la couche de valence diffère entre S ($E(3s, 3p)$) et S^+ ($E'(3s, 3p)$).

$$EI_1 = E(S^+) - E(S) = 5E'(3s, 3p) - 6E(3s, 3p)$$

Calcul de $E(3s, 3p)$ dans S :

$$Z_{eff}(3s, 3p) = 16 - 2 \cdot 1 - 8,0, 85 - 5,0, 35 = 5,45$$

$$E(3s, 3p) = -R_y \frac{(Z_{eff}(3s, 3p))^2}{n^2} = -13,606 \frac{(5,45)^2}{3^2} = -44,9 \text{ eV}$$

Calcul de $E'(3s, 3p)$ dans S^+ :

$$Z'_{eff}(3s, 3p) = 16 - 2 \cdot 1 - 8,0, 85 - 4,0, 35 = 5,80$$

$$E'(3s, 3p) = -R_y \frac{(Z'_{eff}(3s, 3p))^2}{n^2} = -13,606 \frac{(5,80)^2}{3^2} = -50,8 \text{ eV}$$

D'où on déduit :

$$EI_1 = 5E'(3s, 3p) - 6E(3s, 3p) = 5 \cdot (-50,8) - 6 \cdot (-44,9) = 15,1 \text{ eV}$$

N.B. : résultat le même avec 13,6 (données) ou 13,606, arrondi cohérent avec la donnée 13,6

1/5 4. Modèle qualitatif de molécules soufrées (Lewis et VSEPR) (temps indicatif : 30 mn) —

Données : = 1,5 par molécule

$Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$; $Z(\text{S}) = 16$.

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

1,5 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 $\text{OS}(\text{OH})_2$, 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.

1,5 2- Représenter et nommer la géométrie de chaque espèce en la justifiant par la théorie VSEPR.

1,5 3- Représenter le moment dipolaire éventuel.

0,5 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.

Solution :

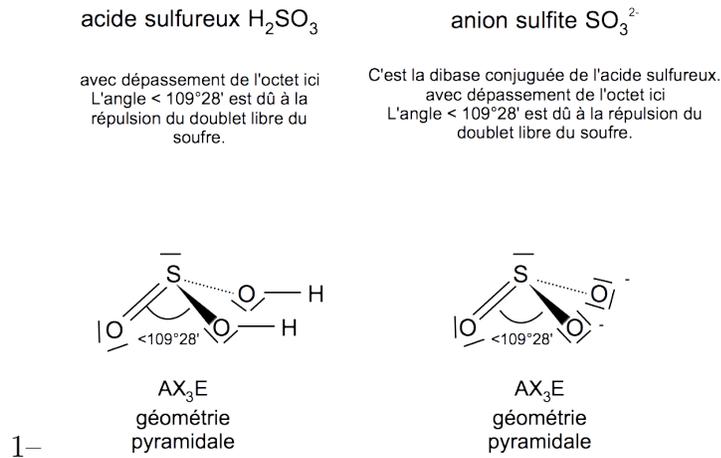


FIGURE 2 – Molécules sulfurées : structures dépassant l'octet

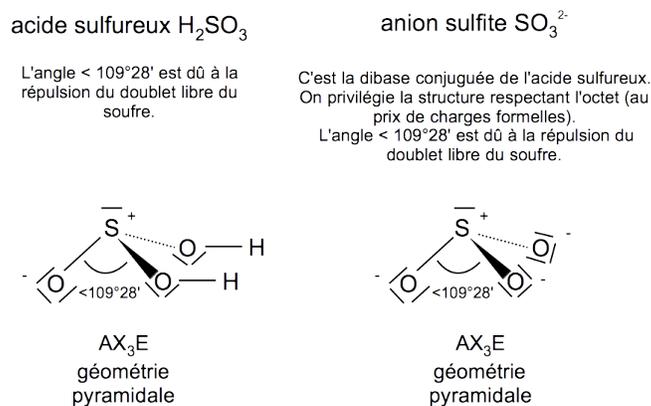


FIGURE 3 – Molécules sulfurées : structures respectant l'octet

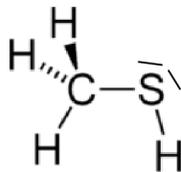


FIGURE 4 – Méthanethiol

2- H_2SO_3 et SO_3^{2-} : AX_3E donc figure = tétraèdre et géométrie = pyramide à base triangulaire. CH_3SH : autour de C, AX_4 donc figure = géométrie = tétraèdre ; autour de S, AX_2E_2 donc figure = tétraèdre et géométrie = coudée.

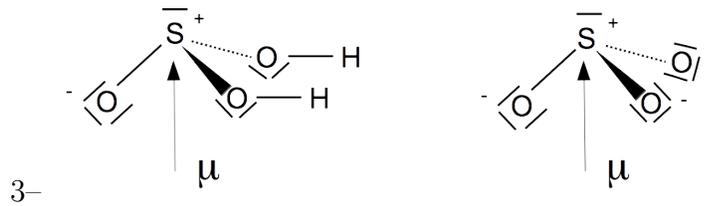
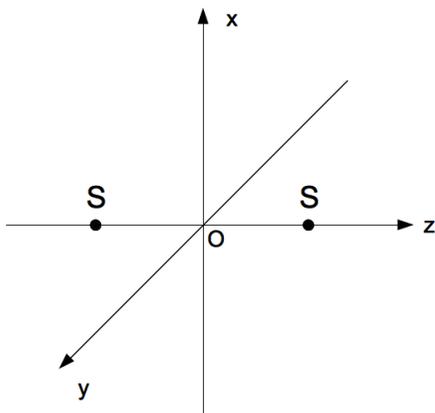


FIGURE 5 – Molécules soufrées : moments dipolaires

- 4- Il y a une seule longueur de liaison dans SO_3^{2-} car chaque liaison $S - O$ est identique (soit intermédiaire entre liaison simple et liaison double dans la structure dépassant l'octet, soit $S=O$ dans la structure respectant l'octet); alors que dans H_2SO_3 , les liaisons $S = O$ et $S - O$ sont différentes.

15 5. Etude de la molécule de disoufre S_2 dans la théorie OM-CLOA (*temps indicatif : 30 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 6 – 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 7 – 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 7 (inversion de l'ordre en énergie des OM n° 3 et 4 par rapport à l'OM n° 5).

- 8*0,5 = 4 (car 8 OM)** 1- Compléter dans l'annexe, le tableau d'orbitales moléculaires de S_2 , à rendre avec la copie. Expliquez comment vous déterminez pour une orbitale moléculaire :
- si elle est σ ou π ,
 - si elle est g ou u,
 - si elle est liante ou anti-liante.
- N.B. : cette partie de la question (explications) a été supprimée dans l'énoncé pour que le sujet ne soit pas trop long.**
- 1** 2- En vous aidant de la Figure 7, 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.*

Solution :

- 1- cf. annexe. Justifications :
- σ : symétrie de révolution autour de l'axe internucléaire
ou π : symétrique par rapport à un plan contenant z, antisymétrique par rapport à un plan orthogonal au précédent.
 - g : symétrique par rapport à l'inversion
ou u : antisymétrique par rapport à l'inversion.
 - liante : augmentation de la densité électronique entre les noyaux,
ou anti-liante : diminution de la densité électronique entre les noyaux.
- 2- configuration électronique : $(\sigma_{s,g}^l)^2(\sigma_{s,u}^a)^2(\pi_{x,u}^l)^2(\pi_{y,u}^l)^2(\sigma_{z,g}^l)^2$
 indice de liaison : $I = \frac{n(l)-n(al)}{2} = \frac{8-4}{2} = 2$
 propriétés magnétiques : 2 électrons célibataires donc spin $S = 1$ non nul donc S_2 est paramagnétique.

/3 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).

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

- 1** 1- Compléter la structure de Lewis de la molécule de thiophène C_4H_4S et représenter ses formes mésomères.
- 0,5** 2- En déduire pourquoi le thiophène fait l'objet d'attaques de réactifs électrophiles « qui aiment les électrons ») en chimie organique.

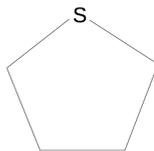


FIGURE 8 – Squelette de la molécule de thiophène

- 0,5 3– Indiquer l'état d'hybridation des atomes C et S.
 1 4– Quels sont les électrons délocalisables ? Dans quel type d'orbitales se trouvent-ils ?

Solution :

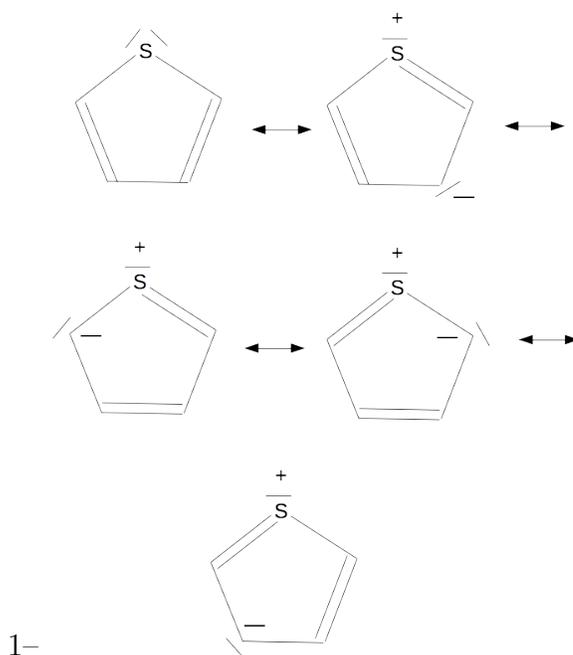
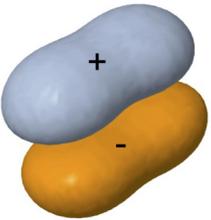
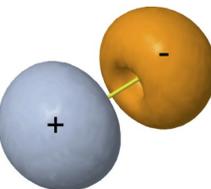
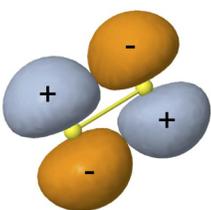


FIGURE 9 – Structure de Lewis et formes mésomères de la molécule de thiophène

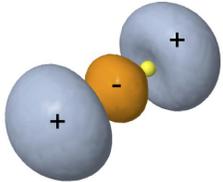
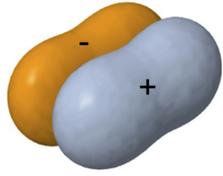
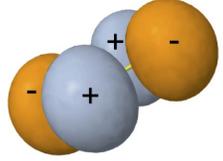
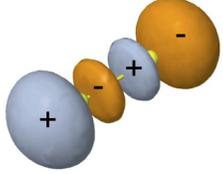
- 2– La présence de charges partielles négatives sur les carbones du cycle explique que le thiophène fait l'objet d'attaques électrophiles.
 3– Etat d'hybridation des atomes C et S : sp^2 car un électron délocalisable sur chaque atome est dans une p_z non hybridée. (un électron par C et deux sur S)
 4– Il y a 6 électrons délocalisables : 4 électrons dus aux carbones du cycle aromatique et les 2 électrons du doublet libre délocalisable du soufre.

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)
	π	u	l	$3p_{xA} + 3p_{xB}$	3
	σ	g	al	$3s_A - 3s_B$	2
	σ	g	l	$3s_A + 3s_B$	1
	π	g	al	$3p_{xA} - 3p_{xB}$	6

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)
	σ	g	l	$3p_{zA}-3p_{zB}$	5
	π	u	l	$3p_{yA}+3p_{yB}$	4
	π	g	al	$3p_{yA}-3p_{yB}$	7
	σ	u	al	$3p_{zA}+3p_{zB}$	8