

**UE CHIM101d - Architecture de la matière - Examen de
seconde session - 20 juin 2019 - durée : 2h**

Calculatrices autorisées uniquement pour effectuer des calculs. Documents interdits.

Les différentes parties sont indépendantes.

Données pour l'ensemble de l'énoncé

constante de Rydberg $R_y = 13,6 \text{ eV}$ (R_H , constante de l'atome d'hydrogène, $\simeq R_y$);

charge élémentaire $1 \text{ eV} = 1,60 \times 10^{-19} \text{ J}$;

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

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

charge élémentaire : $e = 1,6022 \times 10^{-19} \text{ C}$;

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

$1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

$Z(I) = 53$.

élément (Z)	H(Z=1)							He(Z=2)
élément (Z)	Li(Z=3)	Be(Z=4)	B(Z=5)	C(Z=6)	N(Z=7)	O(Z=8)	F(Z=9)	Ne(Z=10)
élément (Z)	Na(Z=11)	Mg(Z=12)	Al(Z=13)	Si(Z=14)	P(Z=15)	S(Z=16)	Cl(Z=17)	Ar(Z=18)

FIGURE 1 – Numéros atomiques des éléments des 3 premières périodes

		électron écranant j				
		1s	2s,2p	3s,3p	3d	4s,4p
électron écrané i	1s		0,30	0	0	0
	2s,2p		0,85	0,35	0	0
	3s,3p		1	0,85	0,35	0
	3d		1	1	1	0,35
	4s,4p		1	1	0,85	0,85

FIGURE 2 – Constantes d'écran de Slater σ_{ij} des électrons j sur les électrons i

	H	He	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
1 s	-13,6	-24,5	-58	-115	-192	-288	-406	-538	-654	-870
2 s	-3,4	-4,7	-5,4	-9,3	-12,9	-16,6	-20,3	-28,5	-37,9	-48,5
2 p	-3,4	-3,6	-3,6	(-5,6)	-8,3	-11,3	-14,5	-13,6	-17,4	-21,6
3 s	-1,5	-1,9	-2,1	-2,8	-3,3	-3,7	-4,5	-1,9	-4,7	-5,0

FIGURE 3 – Energie des orbitales atomiques dans les atomes libres en eV

1. Questions de compréhension du cours (*temps indicatif : 10 mn*) _____

- 1– Lorsqu'on envoie un rayonnement électromagnétique sur une population d'atomes gazeux, que peut-il se passer ? Indiquer les formules pertinentes (en indiquant précisément le nom des diverses grandeurs) suivant le phénomène qui se produit.
- 2– Expliquez quelles informations apporte la connaissance (exacte ou approximative suivant l'atome) des orbitales atomiques d'un atome ou ion. Quelle(s) grandeur(s) peut être comparée à des mesures expérimentales ? Quelle est son unité ?
- 3– Justifiez pourquoi l'éthanol CH_3CH_2OH est miscible à l'eau H_2O alors que l'hexane C_6H_{14} ne l'est pas. Un schéma est requis.

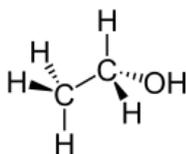


FIGURE 4 – éthanol

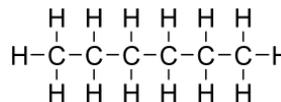
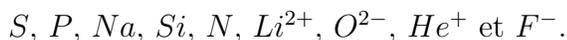


FIGURE 5 – hexane

2. Modèle de Lewis des molécules (*temps indicatif : 20 mn*) _____

1. Représentations de Lewis

- 1– Donnez la représentation de Lewis des *atomes* et des *ions* suivants :



- 2– Parmi eux, quels sont les systèmes hydrogénoïdes ? Justifier.
- 3– Parmi eux, quels sont les systèmes ayant la configuration d'un gaz rare ?
- 4– Parmi les *atomes* de ces neuf éléments, lesquels ont la même représentation de Lewis ? Que peut-on en conclure à propos de ces atomes ?

- 5- Donner la représentation de Lewis de chacun des couples de molécules suivants : NH_3 et $OPCl_3$ d'une part, H_2O et SCl_6 d'autre part.
- 6- En se basant sur les structures obtenues, que peut-on en conclure en ce qui concerne la règle de l'octet ?
2. Structure résonantes-mésomérie
On considère le diphényle qui est utilisé comme conservateur antifongique (le plus souvent en combinaison avec l'orthophénylphénol E231 et l'imazalil) sur les peaux des agrumes pour empêcher la croissance des moisissures. Sa structure est la suivante :

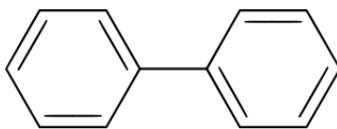
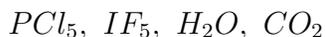


FIGURE 6 – molécule de diphényle.

- 1- Donnez la forme mésomère du diphényle.
- 2- A quoi est due la formation de deux mésomères ?
- 3- Quel type de liaison est concerné ? Pourquoi ?
3. Modèle VSEPR (*temps indicatif : 20 mn*) _____

- 1- A quoi sert le modèle VSEPR ? Exposez brièvement son principe.
- 2- Donnez le type des molécules suivantes selon l'annotation AX_nE_m en identifiant chaque terme. Donnez leurs structures en s'appuyant sur le modèle VSEPR :



4. Moment dipolaire (*temps indicatif : 20 mn*) _____

On considère la molécule SO_2 .

- 1- Donnez la structure de cette molécule selon le modèle VSEPR.
- 2- Calculez le moment dipolaire de la liaison $S - O$, sachant que le pourcentage de caractère ionique de cette liaison est de 18,3% et que sa longueur est de 1,431 Å .
- 3- En déduire le moment dipolaire global de la molécule SO_2 , sachant que l'angle OSO vaut 119° .
- 4- Que peut-on dire de la polarité de cette molécule ?

5- La molécule CO_2 est-elle polaire ? Pourquoi ?

NB : Les réponses doivent-être explicitées par des schémas pour les deux molécules.

5. Modèle de Slater (*temps indicatif : 25 mn*) _____

- 1- Donnez la configuration électronique de Ar ($Z=18$) dans l'état fondamental en précisant la dernière couche et la dernière sous-couche occupées. Combien d'électrons pourraient au maximum occuper cette couche ? Cette sous-couche ?
- 2- Le potassium K ($Z=19$) possède la configuration électronique de l'argon *plus un électron*. On souhaite savoir sur quelle orbitale se place cet électron supplémentaire, sachant qu'on recherche la configuration de l'atome de K de plus basse énergie et donc que l'électron doit se placer sur l'orbitale disponible la plus basse en énergie.
 1. Calculez¹, d'après le modèle de Slater, l'énergie de première ionisation EI_1 du potassium dans le cas où cet électron se trouve :
 - (a) sur la sous-couche 3d,
 - (b) sur la sous couche 4s.
 2. En déduire les énergies de ces orbitales. Conclure sur la sous-couche occupée par le dernier électron, puis donner la configuration électronique du potassium.

6. Théorie des Orbitales Moléculaires (*temps indicatif : 25 mn*) _____

- 1- Donnez la configuration électronique fondamentale de l'atome F ainsi que sa représentation de Lewis. Préciser quelles sont les orbitales de valence.
- 2- Complétez, pour la molécule F_2 , le diagramme énergétique des orbitales moléculaires fourni en *annexe 1*, que vous rendrez avec votre copie. Pour chaque orbitale moléculaire du diagramme, précisez sa notation (dont symétrie σ ou π , caractère liant ou anti-liant...) *sur le diagramme*. Donnez sa configuration électronique fondamentale, son indice de liaison, ses propriétés magnétiques dans le cadre de l'*annexe 1*.
- 3- Pour chaque OM, indiquez sa composition en fonction des orbitales atomiques dans le tableau de l'*annexe 2* à rendre.
- 4- Pour chaque espèce F_2^+ , F_2^- , donnez sa configuration électronique fondamentale, son indice de liaison, ses propriétés magnétiques dans le cadre de l'*annexe 3* à rendre.
- 5- Classez les espèces F_2 , F_2^+ , F_2^- selon leur longueur de liaison d'une part, et leur énergie de dissociation d'autre part.

FIN DE L'EPREUVE

1. réfléchir pour minimiser les calculs!

ANNEXE 2

OM	expression en fonction des OA

ANNEXE 3



Configuration :

Indice de liaison : l =

Spin total : S =

Propriétés magnétiques :



Configuration :

Indice de liaison : l =

Spin total : S =

Propriétés magnétiques :