

I. Propriétés des éléments

1) a) Les niveaux quantiques dégénérés sont remplis par des électrons non appariés de façon à ce que le nombre de spin soit maximum (voir cours de 1^{ère} année).

b) O : $1s^2 2s^2 2p^4$ $Z = 8$

S : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ $Z = 16$

c) L'un en dessous de l'autre dans la colonne 16 (ou VI B) du tableau périodique.

d) $\chi(O) > \chi(S)$ (voir cours de 1^{ère} année)

2) a) $r(O) < r(S)$ (voir cours de 1^{ère} année).

b) Aptitude du nuage électronique d'un élément à se déformer sous l'action d'un champ électrique ; on pose : $\mu = \alpha E$ où μ est le moment dipolaire induit sur l'élément par le champ E et α la polarisabilité (homogène à un volume) de l'élément.

c) La polarisabilité α augmente de haut en bas et de droite à gauche dans le tableau périodique (voir cours de 1^{ère} année).

3) a) $Z^* = Z - \sigma$ où σ est la constante d'écran due aux autres électrons de valence et aux électrons des éventuelles couches inférieures (voir cours de 1^{ère} année).

b) $\rho = \frac{n^2}{Z^*} a_0$ (voir cours de 1^{ère} année).

c)
$$E = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{Z^* e^2}{\rho} = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(Z^*)^2 e^2}{n^2 a_0} = -K \cdot (Z^*)^2$$
 O.K.

$$E_{tot} = -\frac{1}{8\pi\epsilon_0} \cdot \frac{(Z^*)^2 e^2}{n^2 a_0}$$

soit :

d) $Z^*_O = 8 - (5 \times 0,35 + 2 \times 0,85) = 4,55$

$Z^*_S = 16 - (5 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2) = 5,45$

e) Le rapport R demandé est, en « première approche », d'après ce que suggère l'énoncé :

$$R = \frac{E_{I_1}(O)}{E_{I_1}(S)} \approx \frac{E_{tot}(O)}{E_{tot}(S)} = \left(\frac{Z^*_O}{Z^*_S} \right)^2 \left(\frac{3}{2} \right)^2 = \left(\frac{4,55}{5,45} \right)^2 \left(\frac{3}{2} \right)^2 = 1,57 \approx 1,6$$

$$R = \frac{13,6}{10,4} = 1,3$$

Les données expérimentales conduisent à :

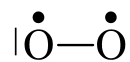
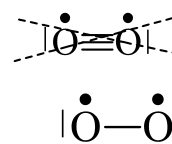
L'écart provient de l'approximation de Slater et du calcul approché des potentiels d'ionisation qu'il faudrait calculer en tenant compte de l'énergie de tous les électrons de valence, avant et après ionisation.

II. Etude du dioxygène**A/ Représentation de Lewis**

1) a) $<O=O>$

b) paramagnétique.

2) a) Il suffit de représenter les deux électrons célibataires, mais on est alors contraint de faire figurer trois doublets entre les deux atomes, la règle de l'octet n'est plus respectée ; on doit donc ne



représenter qu'un seul doublet liant ce qui satisfait la règle de l'octet mais ne rend pas compte du nombre de liaisons :

- b) Réagit comme un radical
- c) De nombreuses oxydations comme :
oxydation des alcènes en époxyde,
oxydation des alcools en aldéhyde ou acide,
oxydation des magnésiens en alcoolate, etc.

3) a) Si on applique un champ magnétique $\vec{H}$ à un milieu, le moment magnétique résultant par unité de volume est : $\vec{M} = \chi \vec{H}$ où χ est la susceptibilité magnétique du milieu (milieu diamagnétique $\Rightarrow \chi < 0$; milieu paramagnétique $\Rightarrow \chi > 0$).

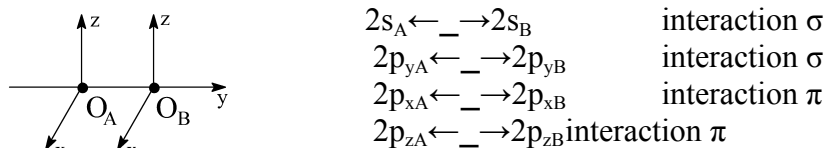
b) De :
$$m(m+2) = \left(\frac{\mu}{\mu_B} \right)^2 = \left(\frac{2,59 \cdot 10^{-23}}{9,27 \cdot 10^{-24}} \right)^2 = 7,81$$
, on tire :

$m = 2$ (seule valeur > 0)

- c) Deux électrons célibataires (m représente le nombre d'électrons célibataires, c'est-à-dire $m = 2ms$ où $s = \frac{1}{2}$ est le nombre quantique de spin de l'électron).

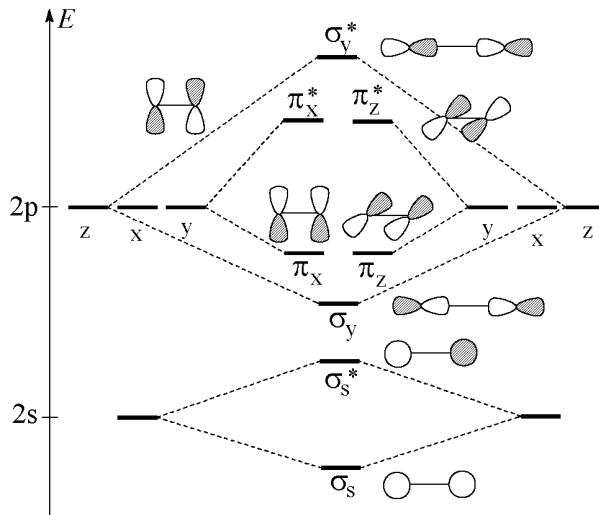
B/ Diagramme d'OM.

1) Seules interactions à prendre en compte entre les deux atomes O_A et O_B :



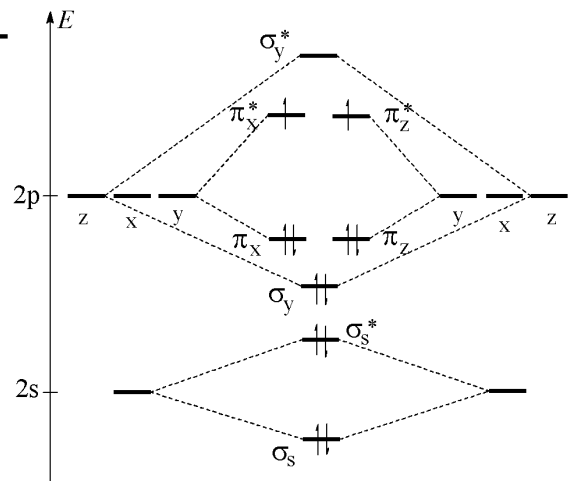
On ne tient pas compte des interactions entre $2s$ et $2p_y$ car, dans le cas de l'atome d'oxygène, ces deux Orbitales Atomiques sont séparées par une grande différence d'énergie.

2) On obtient : (voir cours)



3)

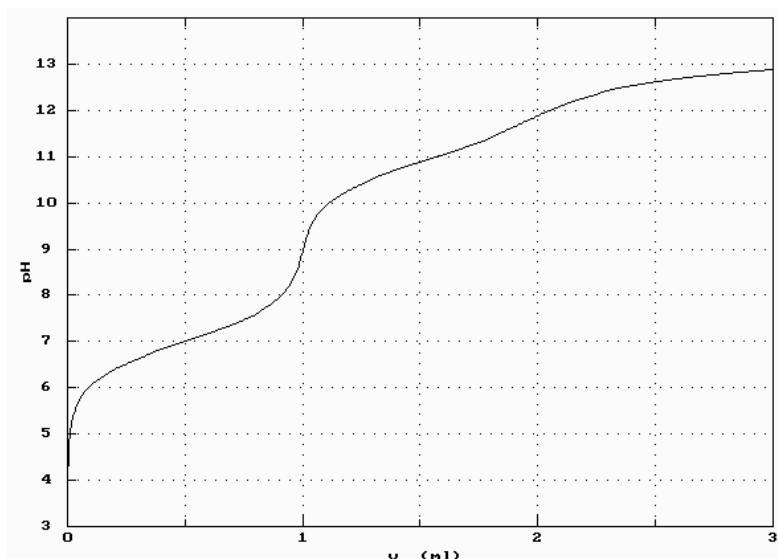
- a) voir ci-contre : $\rightarrow$ au total 12 électrons de valence
- b) Règle de Hund
- c) 2 électrons célibataires donc O.K.



III. Etude de composés du soufre

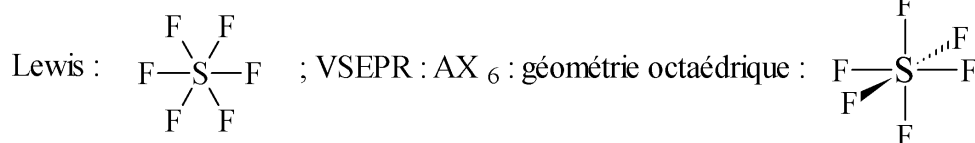
A/ H_2S

- 1) a) E_H est de l'ordre de 10 à 30 kJ.mol.⁻¹.
 b) E_{th} est de l'ordre de $k_B N_a (T_O - T_S) = R(T_O - T_S) \approx 1,3$ kJ.mol.⁻¹.
 c) *Je ne sais pas répondre à cette question que je ne comprends pas...*
 Fortes liaisons hydrogène dans le liquide H_2O très faibles dans le liquide H_2S (car l'électronégativité de S est beaucoup plus faible que celle de O)
 d) T_{Se} supérieure à T_S car dans H_2Se il n'y a pas de liaison hydrogène et il n'y en a que très peu dans H_2S ; la différence de températures d'ébullition est essentiellement due à la différence de taille entre les deux molécules (London). On a, bien sur, par ailleurs, : T_{Se} nettement inférieure à T_O .
- 2) a) $H_2S + H_2O \rightleftharpoons HS^- + H_3O^+ \quad K_{a1}$
 $HS^- + H_2O \rightleftharpoons S^{2-} + H_3O^+ \quad K_{a2}$
 b) on a : $\begin{array}{c} H_2S \qquad \qquad HS^- \qquad \qquad S^{2-} \\ \hline \qquad pK_{a1} \qquad \qquad pK_{a2} \qquad \qquad pH \end{array}$
 c) HS^- à la fois acide et base, c'est un ampholyte.
 d) (i) Dans le dosage effectué, on verse, au maximum le volume de titrant correspondant à 3 fois V_{eq1} soit 3 mL. Le volume initial étant 10 mL., l'influence sur le pH du terme de dilution est très faible ($\log[10/13] = -0,11$). Cependant, il faut noter que l'énoncé fournit les pK_{ai} avec une précision telle ($pK_{a1} = 6,99$) qu'on peut se poser des questions...Négliger la dilution est cependant acceptable ici, en regard de la précision des mesures usuelles de pH.
 (ii) • Calcul de pH_0 : acide faible : $pH_0 = 1/2 (pK_{a1} - \log c_0) = 4,0$
 vérification : $pH < 6,5$ et $[HS^-] \ll c_0$ O.K.
 • Calcul de pH_1 : ampholyte : $pH_1 = 1/2 (pK_{a1} + pK_{a2}) = 8,95$
 vérification : $[S^{2-}] \ll [OH^-]$ O.K.
 • Calcul de pH_2 : base faible : $pH_2 = 1/2 (14 + pK_{a2} + \log c_0) = 11,95$
 vérification : $pH > 7,5$ et $[HS^-] \ll c_0$ O.K.
 (avec la dilution on obtient : $pH = 11,9$ encore O.K.)
 • Calcul de pH_3 : excès de soude : $pH_3 = 14 + \log c_0 = 13,0$
 (avec la dilution on obtient : $pH_3 = 12,9$)
Remarque : le rédacteur de l'énoncé a choisi, pour pK_{a2} , un chiffre qui permet « aux approximations de fonctionner » et de ne pas avoir à utiliser deux RP pour pH_1 et d'avoir juste la base faible pour pH_2 , mais ce chiffre est-il bien réaliste ?
 (iii) Aspect :



·B/ SF_6

1)



2) S est hypervalent (jusqu'à six doublets dans une structure covalente).

·C/ PbS

1) a) Isolant dont le gap entre le haut de la bande permise pleine (valence) et le bas de la bande permise vide (conduction) est assez faible pour permettre à l'agitation thermique de faire passer des électrons (peu) de la bande de valence à la bande de conduction. Dans les semi-conducteurs usuels, ce gap est de l'ordre de 1 eV.

b) Fonction monotone croissante.

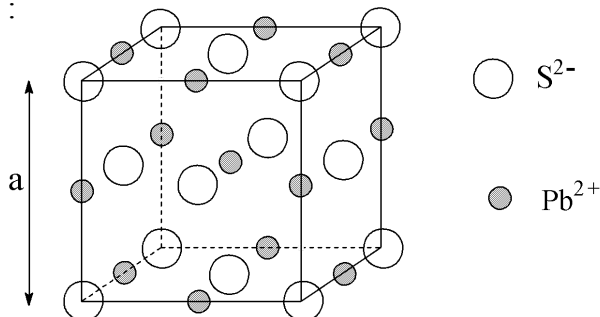
c) Plus la température augmente plus le nombre de porteurs de charge augmente.

2) a) Pb(II) et S(-II) ; la galène est une variété allotropique du sulfure de plomb.

b) Un site au centre du cube, un quart de site sur chaque arête, donc, il y a 4 sites octaédriques par maille conventionnelle CFC.

c) Maille :

4 PbS par maille.



d) « sphères » au contact le long d'une arête : $a = 2r_+ + 2r_-$

On en tire immédiatement : $r_- = \frac{a}{2} - r_+ = 166,5 \text{ pm.} \approx 167 \text{ pm.}$

$$\rho = \frac{4 \text{ M(PbS)}}{N_a \cdot a^3} = \frac{4 \times 207,2 \cdot 10^{-3}}{6,02 \cdot 10^{23} \times (595 \cdot 10^{-12})^3} = 6 \, 536 \text{ kg.m}^{-3} \approx 6 \, 540 \text{ kg.m}^{-3}$$

e)

IV. Oxydo-réduction.

1) a) $2 \text{ MnO}_4^- + 6 \text{ H}_3\text{O}^+ + 5 \text{ H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ Mn}^{2+} + 5 \text{ O}_2 + 14 \text{ H}_2\text{O}$ quasi-quantitative

b) Apparition de la couleur de MnO_4^- (violet-rouge)

c) Présence d'ions H_3O^+ dans le membre de gauche de la réaction de dosage.

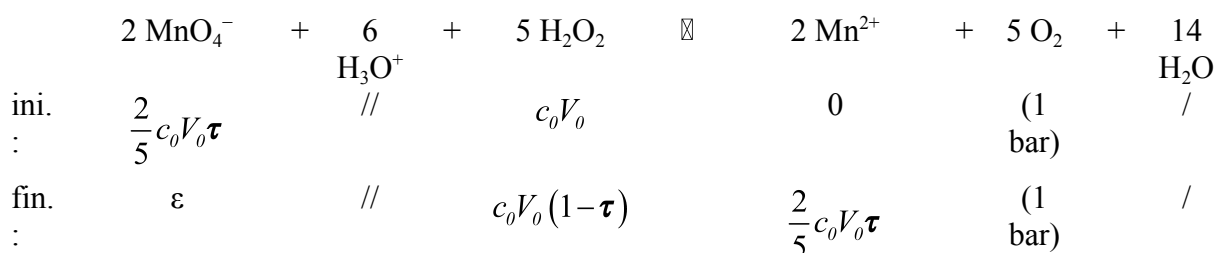
$$c_0 = \frac{5 c V_I}{2 V_0} = 5,5 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

2) a) Au point équivalent, on a : $2c_0V_0 = 5cV_I$ soit :

b) La quantité (mol.) d' O_2 produit est : $c_0V_0 = 5,5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.}$

Cela correspond à un volume de gaz libéré : $V = 5,5 \cdot 10^{-4} \times 22,4 = 1,23 \cdot 10^{-2} \text{ L.}$

3) Ecrivons, pour $V < V_I$ le bilan en mol. de la réaction de dosage (Quasi-Quantitative) :



On a donc, en utilisant le couple $\text{H}_2\text{O}_2 / \text{O}_2$:

$$E = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) + 0,03 \log \frac{P_{\text{O}_2} [\text{H}_3\text{O}^+]^2}{[\text{H}_2\text{O}_2]} \quad \text{soit,}$$

avec : $P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar.}$ et

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{c_0 V_0 (1-\tau)}{V_0 + V} = \frac{c_0 V_0 (1-\tau)}{V_0 \left(1 + \frac{2c_0 \tau}{5c}\right)}$$

et finalement :

$$E = E^\circ(\text{O}_2 / \text{H}_2\text{O}_2) - 0,06 \text{pH} + 0,03 \log \frac{\left(1 + \frac{2c_0 \tau}{5c}\right)}{c_0 (1-\tau)} \quad \text{pour } \tau < 1$$

Pour $\tau > 1$, il s'agit de l'excès de MnO_4^- et on a, en utilisant l'autre couple :

$$E = E^\circ(\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{2+}) - 0,096 \text{pH} + 0,012 \log(\tau - 1)$$

V. Le soufre et l'oxygène en chimie organique.

A/ Alcools et thiols.

1) A : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$; B : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$.

2) a) ROH/RO^- : pK_a de l'ordre de 16.

b) Stabilisation de la base conjuguée, l'ion phénate, par mésomérie.

c) B' : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{S}^-$; A' : $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-$.

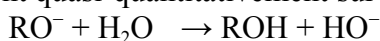
La base B' est plus polarisable, plus volumineuse que la base A'. elle est plus stable.

Remarque : pour étudier « proprement » la stabilité relative des bases A' et B' (donc répondre également à la question d)), il faudrait avoir des données permettant d'étudier le $\Delta_r G^\circ$ de la réaction : $\text{Acide}_{\text{aq.}} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Base}_{\text{aq.}} + \text{H}_3\text{O}^+_{\text{aq.}}$ ce que l'énoncé ne fournit pas.

d) $pK_a(\text{B}/\text{B}') < pK_a(\text{A}/\text{A}')$ [on pouvait faire une analogie avec la comparaison : $pK_a(\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-) < pK_a(\text{H}_2\text{O}/\text{HO}^-)$].

B/ Importance des alcoolates.

1) Sinon les alcoolates réagissent quasi-quantitativement sur l'eau selon :



2) a) Il y a deux type d'H acides :

H_α plus acide que H_β car la base

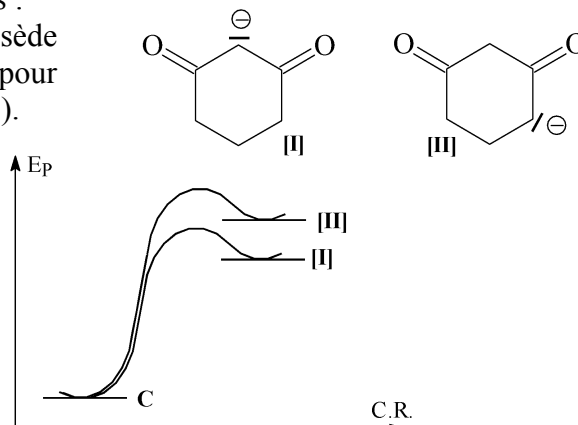
conjuguée énoate correspondant au départ

d'un proton de type H_α est plus stable (une formule mésomère supplémentaire) que celle correspondant au départ d'un proton de type H_β .

b) (i) deux énoates possibles :

le premier [I] est le plus stable car il possède trois formes mésomères au lieu de deux pour le second [II] (voir cours sur les énoates).

(ii) on peut proposer :



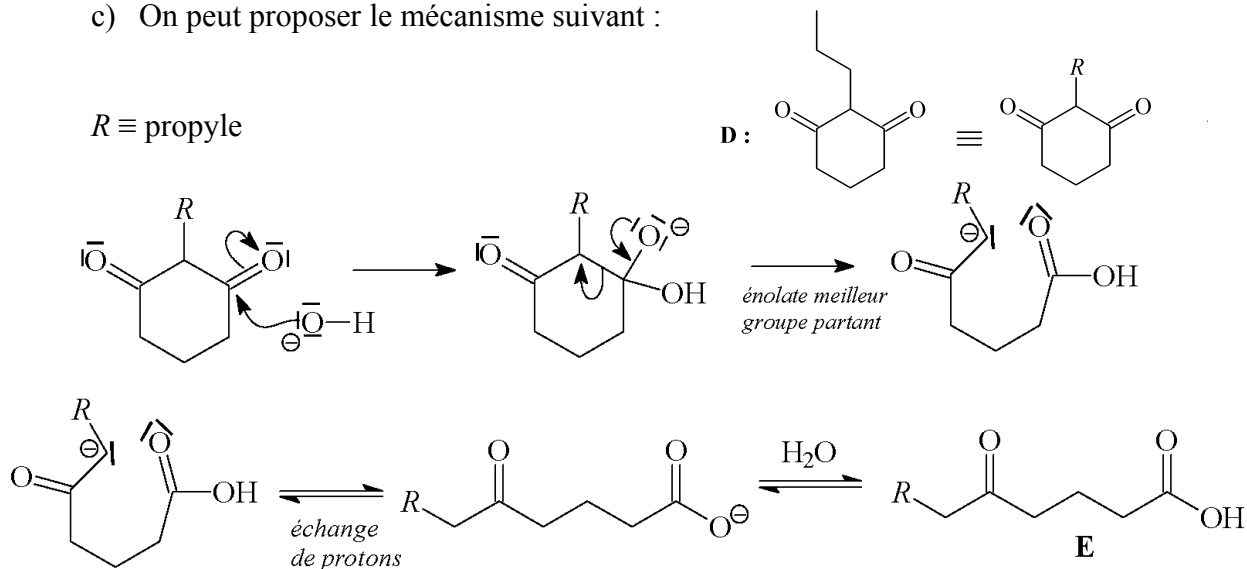
(iii) c'est l'intermédiaire **[I]** si on applique le postulat de Hammond aux états de transition correspondants

Remarque : Les « bons » candidats pourraient, ici, se poser des questions sur l'obtention de l'énolate sous contrôle cinétique ou thermodynamique. Il n'y a pas de problème, en fait, car ici cela coïncide car **[I]** et **[II]** sont « encombrés » de la même façon, mais...

(iv) surtout qu'ici on parle de l'intermédiaire cinétique et je ne sais pas s'ils se forment dans le rapport des constantes thermodynamiques ou cinétiques ??

Le mécanisme demandé est S_N2 (voir cours de 1^{ère} année).

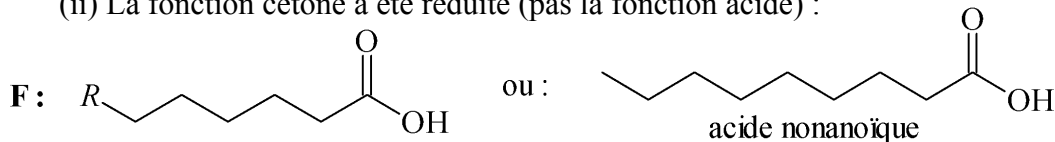
c) On peut proposer le mécanisme suivant :



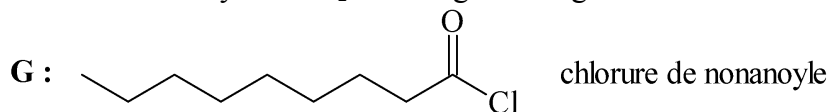
d)

(i) Zn est réducteur.

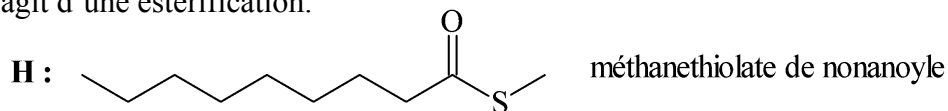
(ii) La fonction cétone a été réduite (pas la fonction acide) :



e) le chlorure de thionyle $SOCl_2$ est un agent halogénant.



f) Il s'agit d'une estérification.



FIN