

Sujet n°30 : cumulatifs université Cergy-Pontoise

correcteur : Nicolas Clatin (Saint-Germain-en-Laye)

ATOMISTIQUE

Exercice 1.

1. Le nombre quantique principal n peut prendre toutes les valeurs entières non nulles : $n = 1, 2, 3$, etc.

Le nombre quantique secondaire ℓ peut prendre toutes les valeurs entières entre 0 et $n - 1$: $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$.

Le nombre quantique magnétique m (ou m_ℓ) peut prendre les valeurs entières entre $-\ell$ et $+\ell$: $-\ell, -\ell + 1, \dots, \ell - 1, \ell$.

Le moment de spin m_s peut prendre les valeurs $+1/2$ ou $-1/2$ pour un électron.

2.1. L'ion Li^{2+} possède un seul électron ; c'est un hydrogénoïde. Son énergie ne dépend donc que de n :

$$E_n = -\frac{13,6 Z^2}{n^2} = -\frac{122,4}{n^2} \text{ (eV)}$$

A l'état fondamental, $n = 1$, sa configuration est $1s^1$.

Dans son deuxième état excité, $n = 3$, la configuration est $3s^1$, ou $3p^1$ ou $3d^1$.

La question ne paraît pas très bien posée...fallait-il répondre uniquement $3s^1$?

2.2. Pour un niveau donné (n donné), il y a n^2 fonctions d'onde. Ici, $n = 3$, donc il y a 9 fonctions d'onde qui peuvent décrire le deuxième état excité de Li^{2+} . Pour $n = 3$,

$-\ell = 0 \quad m_\ell = 0 \quad \Psi_{300} \text{ ou } \Psi_{3s}$

$-\ell = 1 \quad m_\ell = -1, 0, 1 \quad \Psi_{31-1}, \Psi_{310}, \Psi_{311} \text{ ou } \Psi_{3p_x}, \Psi_{3p_y}, \Psi_{3p_z}$

$-\ell = 2 \quad m_\ell = -2, -1, 0, 1, 2 \quad \Psi_{32-2}, \Psi_{32-1}, \Psi_{320}, \Psi_{321}, \Psi_{322} \text{ ou } \Psi_{3d_{xz}}, \Psi_{3d_{yz}}, \Psi_{3d_{xy}}, \Psi_{3d_{x^2-y^2}}, \Psi_{3d_{z^2}}$

2.3. L'énergie ne dépendant que de n , ces 9 fonctions sont dégénérées.

La question paraît mal posée, on est obligé d'y répondre au début de la question précédente. Attendait-on une réponse dans le cas général ? Dans le cas d'un atome polyélectronique, on compte trois sous-niveaux : $3s$, $3p$ (dégénéré 3 fois) et $3d$ (dégénéré 5 fois).

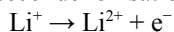
2.4. A l'état ionisé, par convention :

$$E_\infty = 0$$

L'énergie d'ionisation à partir du deuxième état excité est donc :

$$E_i = E_\infty - E_3 = 13,6 \text{ eV}$$

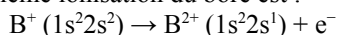
3.1. La seconde ionisation du lithium correspond à la réaction :



Or la configuration à l'état fondamental de Li^+ est $1s^2 2s^0$. On arrache donc un électron de cœur lors de la deuxième ionisation de Li , contrairement au cas des autres éléments de la même période pour lequel la deuxième ionisation correspond à l'expulsion d'un électron de valence. Or les électrons de cœur sont nettement plus fermement liés au noyau que les électrons de valence, donc E_{i2} est nettement plus grande pour Li que pour les autres éléments de la deuxième période.

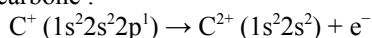
3.2. En parcourant la période de Li à Ne , les noyaux sont de plus en plus chargés. Les électrons sont donc de plus en plus fermement liés au noyau, et il faut fournir une énergie de plus en plus grande pour les arracher.

La deuxième ionisation du bore est :



L'ion B^+ ne possède que des sous-couches entièrement pleines, ce qui correspond à un surcroît de stabilité. La deuxième ionisation est donc plus difficile qu'attendu.

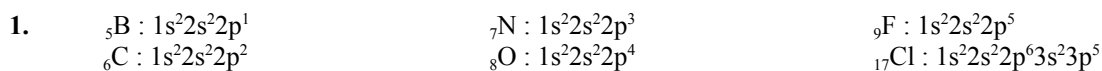
Pour le carbone :



c'est l'ion C^{2+} qui ne possède que des sous-couches entièrement pleines. Sa formation est donc plus facile qu'attendue.

Les deux considérations vont dans le même sens, et $E_{i2(\text{C})} < E_{i2(\text{B})}$.

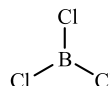
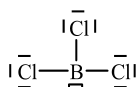
Exercice 2,



2. Le bore a 3 électrons de valence, et est trivalent par promotion d'un électron 2s dans une OA 2p vacante. La troisième OA 2p restant vacante, le bore porte une lacune électronique.

Le chlore est monovalent (1 seul électron de valence célibataire) et possède 3 doublets non liants.

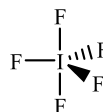
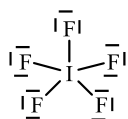
BCl_3 est de géométrie AX_3 , trigonale plane.



L'ion C_2^{2-} possède 14 électrons de valence ; il est isoélectronique de N_2 et possède donc la même structure de Lewis.

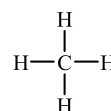
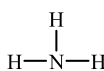
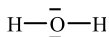


Dans IF_5 , l'iode est pentavalent par promotion de 2 électrons 5p dans des OA 5d vacantes. Le fluor est monovalent. La géométrie est AX_5 autour de l'iode, bipyramidale à base triangulaire.

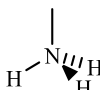


3.1. Dans les trois cas, quatre directions sont occupées par des électrons autour de l'atome central. La géométrie est donc de type tétraédrique.

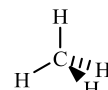
Les directions occupées par les doublets non liants sont représentées ci-dessous par un trait aboutissant dans le vide.



AX_2E_2



AX_3E



AX_4

3.2. Les quatre directions sont équivalentes autour de l'atome de carbone du méthane. La géométrie est donc parfaitement tétraédrique avec un angle (CH,CH) de $109,5^\circ$.

Dans le cas de l'ammoniac, les électrons du doublet non liant étant en moyenne plus proches de l'atome d'azote que les électrons des doublets liants, ils exercent sur ces derniers une répulsion plus forte que la répulsion entre deux doublets liants. Il en résulte une fermeture de l'angle (NH,NH), qui vaut $107,3^\circ$.

Dans le cas de l'eau, la présence de deux doublets non liants accentue le phénomène, d'où un angle (OH,OH) encore plus fermé ; il vaut $104,5^\circ$.

CINETIQUE

1. A volume constant, on peut définir la vitesse à partir des trois composés mis en jeu :

$$v_{t=0} = -\left(\frac{d[\text{CH}_3\text{CHO}]}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{d[\text{CH}_4]}{dt}\right)_{t=0} = \left(\frac{d[\text{CO}]}{dt}\right)_{t=0} = v_{(\text{CH}_4)_0}$$

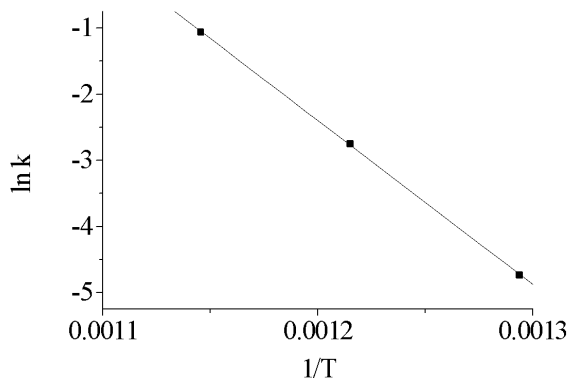
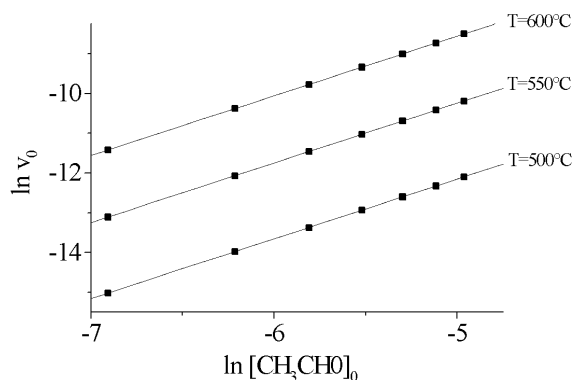
2. On suppose que la réaction possède un ordre initial, noté a, par rapport au réactif :

$$v_{t=0} = k[\text{CH}_3\text{CHO}]_0^a$$

Cette relation peut encore s'écrire :

$$\ln v_{t=0} = \ln v_{(\text{CH}_4)_0} = \ln k + a \ln[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$$

Traçons $\ln v_{(\text{CH}_4)_0}$ en fonction de $\ln[\text{CH}_3\text{CHO}]_0$ pour les trois températures proposées.



On constate que les courbes sont des droites, ce qui confirme que la réaction admet un ordre initial.

Par régression linéaire, on obtient les résultats suivants :

T (K)	coefficient de corrélation	ordonnée à l'origine $\ln k$	k ($\text{L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$)	pente a
773 K	R = 1	- 4,63	$9,75 \cdot 10^{-3}$	1,5
823 K	R = 1	- 2,75	$6,39 \cdot 10^{-2}$	1,5
873 K	R = 1	- 1,06	$3,46 \cdot 10^{-1}$	1,5

On en déduit que l'ordre initial vaut 3/2.

3. La loi d'Arrhenius postule que :

$$k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \Rightarrow \ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$$

Le tracé de $\ln k$ en fonction de $1/T$ est une droite ; la loi d'Arrhenius est donc vérifiée pour cette réaction.

Par régression linéaire (coefficient de corrélation $R = -0,9999$), on calcule l'ordonnée à l'origine :

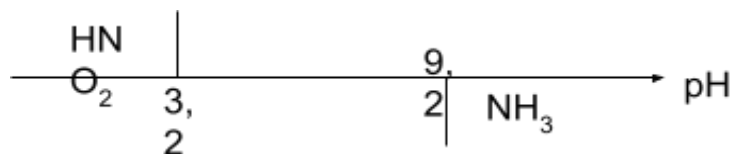
$$\ln A = 27,33 \Rightarrow A = 7,4 \cdot 10^{11} \text{ L}^{1/2} \cdot \text{mol}^{-1/2} \cdot \text{s}^{-1}$$

et la pente :

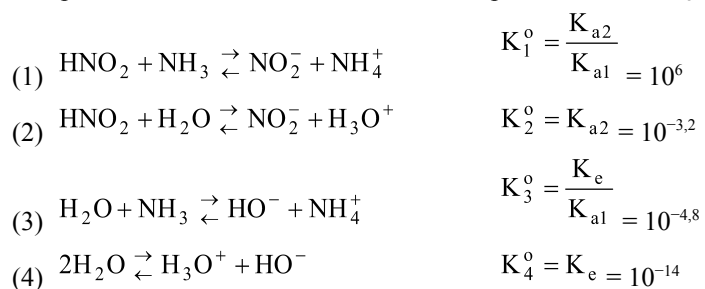
$$-\frac{E_a}{R} = -24775 \Rightarrow E_a = 206 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

SOLUTIONS AQUEUSES

1. Le diagramme de prédominance est le suivant :

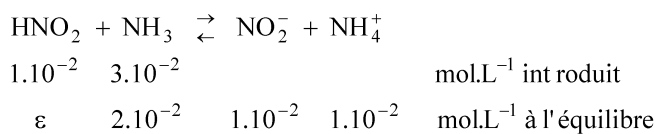


2. Les acides présents sont HNO_2 et H_2O , et les bases présentes sont NH_3 et H_2O . On peut envisager les réactions :



3. La réaction prépondérante est (1), qui est la réaction entre le meilleur acide présent et la meilleure base présente. Elle peut être supposée totale.

4. Écrivons un bilan de matière, en n'oubliant pas la dilution au cours du mélange initial :



À l'équilibre,

$$K_1^o = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{[\text{HNO}_2]_{\text{éq}} [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} \Rightarrow [\text{HNO}_2]_{\text{éq}} = \frac{[\text{NO}_2^-]_{\text{éq}} [\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}}{K_1^o [\text{NH}_3]_{\text{éq}}} = 5 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

La réaction est bien totale, puisque le réactif limitant a quasiment entièrement disparu.

5. À l'équilibre,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a1} + \log \frac{[\text{NH}_3]_{\text{éq}}}{[\text{NH}_4^+]_{\text{éq}}} = 9,5$$

CHIMIE ORGANIQUE

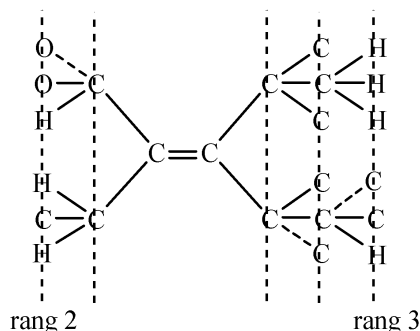
Exercice 1.

1. On note $X > Y$ le fait que X soit prioritaire devant Y selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog.

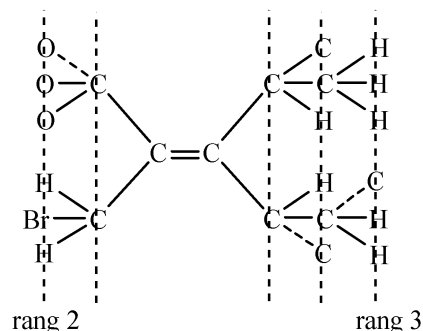
Composé 1. Au premier rang, $\text{Br} > \text{Cl}$ et $\text{C} > \text{H}$ donc $\text{CH}_3 > \text{H}$; il est donc (*E*).

Composé 2. Au deuxième rang, $\text{O} > \text{C}$ donc $\text{CHO} > \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$, et au troisième rang $\text{C} > \text{H}$ donc $\text{Ph} > \text{C}(\text{CH}_3)_3$. L'alcène est donc (*E*).

Composé 3. Au deuxième rang, $\text{Br} > \text{O}$ donc $\text{CH}_2\text{Br} > \text{CO}_2\text{H}$ et au troisième rang, $\text{C} > \text{H}$ donc $\text{CH}=\text{CH}_2 > \text{CH}(\text{CH}_3)_2$. Le composé est donc (*Z*).

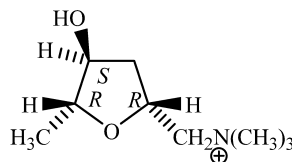
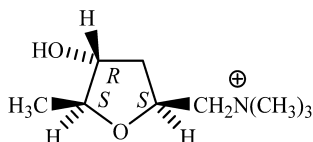


composé 2



composé 3

2. Les deux énantiomères de la muscarine sont :



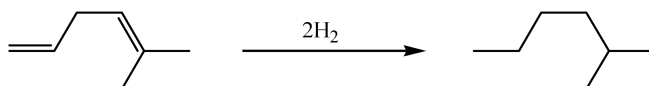
Exercice 2.

1. Le composé **A** réagissant avec 2 équivalents de H_2 possède deux doubles liaisons ou une triple liaison.

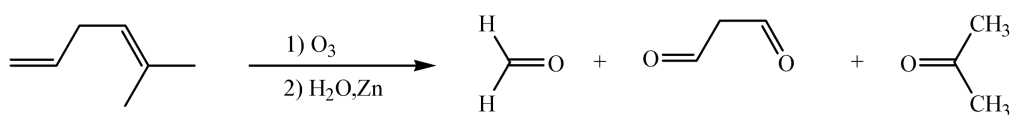
L'ozonolyse ne touche que les doubles liaisons, donc il s'agit de deux doubles liaisons. Ceci est confirmé par l'obtention d'un diol par hydratation.

L'ozonolyse conduisant à trois produits, les deux fonctions alcène ne sont pas dans un cycle. Les produits obtenus permettent de remonter au diène de départ : le 5-méthylhex-1,4-diène.

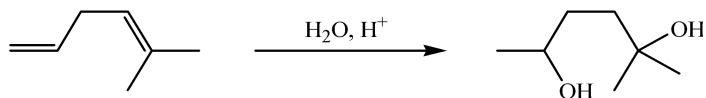
2. L'hydrogénation conduit au 2-méthylhexane :



L'ozonolyse suivie d'une hydrolyse réductrice est :



L'hydratation se fait en présence d'un catalyseur acide (H_2SO_4), et conduit aux alcools les plus substitués sur chacune des doubles liaisons :



3. Traité par HBr en excès, en l'absence de peroxydes, le mécanisme est de type ionique ; il y a passage par le carbocation le plus stable, et addition des atomes de brome sur le carbone le plus substitué de chaque double liaison. On obtient le 2,5-dibromo-2-méthylhexane.

