PC* 2021/2022
Bellevue

DS de Chimie n° 3 (17 décembre 2021 – 2heures)

Exercice 1 (CCINP , PC , 2016)

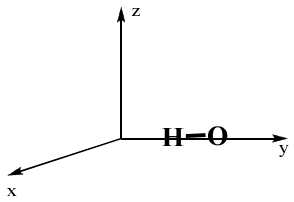
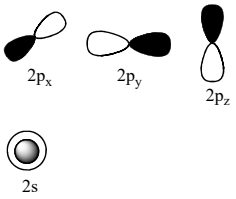
Q1 .La configuration électronique indique la répartition des électrons dans les différentes sous couches :

H : $1s^1$ O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$

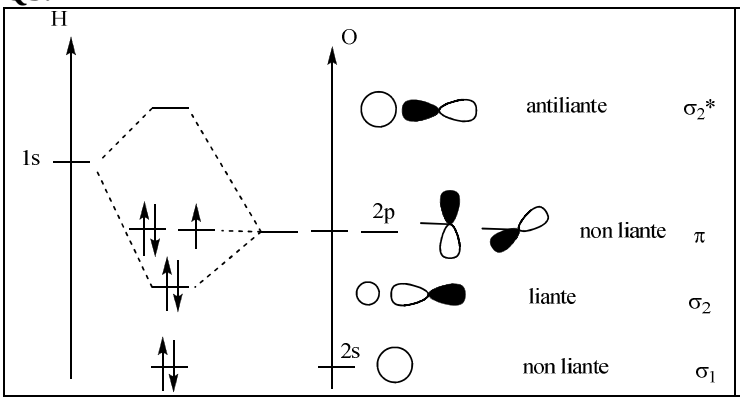
Une OA est caractérisée par **3** nombres quantiques (n , l , m)

	H : $1s^1$	O : $1s^2\ 2s^2\ 2p^4$
Orbitales de valence	1s	2s 2p
	n=1 , l=0 , m=0	n =2 , l=0 , m=0 n = 2 , l = 1 , m = 0 , 1 ou -1

Q2.

Représentation des OA		Interactions possibles
H : ◯		• Arguments de symétrie : Recouvrement 1s-$2p_x$ nul Recouvrement 1s-$2p_z$ nul ⇒1 seule interaction : 1s – 2s – $2p_y$
O 		• Arguments d'énergie : O plus électronégatif que H : énergies plus basses Ecart d'énergie grand entre 1s et 2s

Q3.

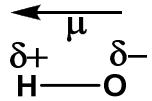


Le diagramme des OM fourni confirme bien la réponse précédente

Configuration électronique
Nombre total d'électrons : 1 + 6 = 7

$\sigma_1^2\ \sigma_2^2\ \pi^3$

4. Les électrons sont TOUS décrits par des orbitales **essentiellement développées** sur l'oxygène , d'où une forte densité électronique sur O et une dissymétrie de charge correspondant à



L'électron célibatataire est décrit par l'orbitale p , localisée uniquement sur O : l'électron est porté par O

Q5.Ordre de liaison $\frac{1}{2}(2-0)=1$

Globalement , on peut dire que $E_{élect}$ (HO•) < E (H + O) : radical stable

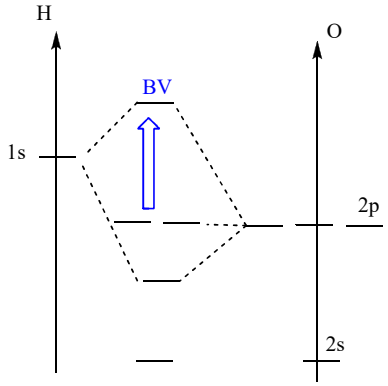
6. Nombre total d'électrons de valence : 7 , soit 3 doublets et 1 électron célibataire

H-$\underline{\bar{O}}$°

►*L'oxygène étant un élément de la deuxième période , il ne peut pas être hypervalent : le nombre d'électrons autour de O ne peut pas dépasser 8*

Q7. D'apres la relation fondamentale des interactions matière –rayonnement h ν = Δ E , soit $\frac{hc}{\lambda} = \Delta E$

A. N . (h = 6,63 .10^{-34} Js) ΔE = 7,75 eV = 7,75 *1,6.10^{-19} J = 1,24 .10^{-19} J λ = 160 nm



Q8. Les espèces radicalaires sont très réactives d'où la difficulté à les isoler
En phase aqueuse condensée , le radical se trouve solvaté , ce qui peut modifier son énergie électronique d'où une différence de configuration électronique et une évolution du maximum d'absorption .
Par ailleurs en phase gazeuse , le spectre ne peut être que calculé et le modèle utilisé peut introduire des approximations ,d'où les écarts avec le spectre expérimental.

Q9.En travaillant à basse température , on réduit la réactivité des radicaux et donc on allonge leur durée de vie .
La RPE est intéressante pour les espèces paramagnétiques , ce qui suppose de sélectrons célibataires , ce qui est bien observé pour les espèces radicalaires .

Q10. Le soufre et l'oxygène sont situés dans la même colonne : ils possèdent les mêmes propriétés chimiques .En particulier , HS et HO présenteront le même type de diagramme d'orbitales moléculaires et donc on pourra avoir les mêmes transitions .
Les transitions entre niveaux d'énergie vibrationnelle sont analysées par **spectroscopie IR**.

Exercice 2 (e3A, PC, 2019)

Q11. En considérant que le dioxyde de soufre a un comportement de gaz parfait :

$$\mu_{SO2(g)} = \mu^\circ_{SO2\,GP(g)} + RTLn\left(\frac{P_{SO2}}{P^\circ}\right)$$

Q12. En se conformant aux indications de l'énoncé

$$\mu_{SO2(aq)} \approx \mu_{SO2}{}^{\infty\circ}(T) + RTLn\left(\frac{C_{SO2}}{C^\circ}\right)$$

$\mu_{SO2}{}^{\infty^\circ}(T)$ est le potentiel chimique du soluté A se trouvant dans un état hypothétique pour lequel il a le même comportement que s'il était en solution infiniment diluée et extrapolé à une concentration C° = 1 molL^{-1} , à T et sous P° = 1bar

Q13. A l'équilibre : $\boldsymbol{\mu_{SO2(g)} = \mu_{SO2(aq)}}$

A partir des expressions des potentiels chimiques , il vient :

$$-\mu_{SO2}{}^{\infty\circ}(T) + \mu_{SO2,GP}{}^\circ(T) = RTLn\left(\frac{C_{SO2}}{C^\circ}\frac{P^\circ}{P_{SO2}}\right) = RT\ Ln\ K^\circ$$

Remarque : cette expression est simplement une écriture de la relation $\Delta_r G^\circ = -RTLnK^\circ$!

$$\boxed{\mu_{SO2}{}^{\infty\circ}(T) - \mu^\circ_{SO2\,GP}(T) = RTLn\left(\frac{P_{SO2}}{P^\circ}\right) - RTLn\left(\frac{C_{SO2}}{C^\circ}\right) = -RTLnK^\circ}$$

A. N. A 25°C (298 K) , - 8,314 * 298 * LnK° = (-300,7 + 300,2).10^3 **K° = 0,82**

Q14. La réponse doit comporter tous les arguments figurant dans les conditions d'application de l'AEQS .. Le radical $SO_5^{-\circ}$ est un **intermédiaire réactionnel** . Il est consommé dans l'étape de constante de vitesse $k_4 = 1{,}0.10^{10}$ mol^{-1}Ls^{-1} nettement plus élevée que la constante de vitesse de l'étape au cours de laquelle il est formé : l'AEQS peut donc lui être appliqué .

Q15. En se référant à l'équation bilan de la réaction (description macroscopique) , la vitesse volumique peut s'exprimer selon $v = \frac{d[SO_4^{2-}]}{dt}$

D'après le mécanisme (description microscopique) , $\frac{d[SO_4^{2-}]}{dt} = v_5$ soit v = v_5

Par ailleurs , l'application de l'AEQS conduit à

$$\frac{d[S_2O_6^{2-}]}{dt} = v_4 - v_5 \approx 0$$

$$\frac{d[SO_3^{-\circ}]}{dt} = v_1 - v_2 - v_3 - v_4 \approx 0$$

$$\frac{d[SO_5^{-\circ}]}{dt} = v_3 - v_4 \approx 0$$

On obtient ainsi v = $v_5 \approx v_3 = k_3[SO_3^{-\circ}][O_2]$

Et $v_1 - v_2 \approx 2v_3$: $\boxed{[SO_3^{-\circ}] \approx \frac{k_1[HSO_3^-][Fe^{3+}]}{k_2[H^+][Fe^{2+}]+2k_3[O_2]}}$

En conclusion

$$\boxed{v = \frac{k_1k_3[HSO_3^-][Fe^{3+}][O_2]}{k_2[H^+][Fe^{2+}] + 2k_3[O_2]}}$$

Q16 Plus précisément , en faisant l'hypothèse $k_2[H^+][Fe^{2+}] \ll 2k_3[O_2]$:

$$\boxed{v \approx \frac{k_1[HSO_3^-][Fe^{3+}]}{2}}$$

v est indépendante de la concentration en O_2

Etude de la molécule SF_6

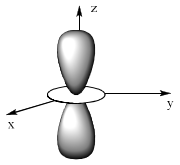
Q17. Les orbitales a_{1g} et t_{1u} plus basses en énergie que les orbitales de fragment dont elles sont issues sont **liantes** .
Les orbitales a_{1g}* et t_{1u}* plus hautes en énergie que les orbitales de fragment dont elles sont issues sont **anti-liantes .**
Les orbitales e_g sont **non liantes** .

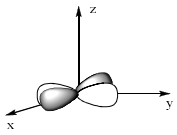
Q18. Le soufre a 6 électrons de valence et au fragment H6 correspondent 6*1 = 6 électrons de valence , d'où un totale de 12 électrons à répartir sur les orbitales moléculaires . La configuration électronqiue s'écrit alors :

$$\boxed{\mathbf{a_{1g}^2\ t_{1u}^6\ e_g^4}}$$

Q19. Par analogie à l'indice de liaison des diatomiques , on obtient
$i = \frac{1}{2}(n - n*) = \frac{1}{2}(8 - 0) = 4$
Cet indice de liaison est donc inférieur au nombre de liaisons égal à 6 .

Q20. A titre de rappels , la représentation des orbitales $3d_{Z2}$ et $3d_{x2-y2}$ est la suivante :

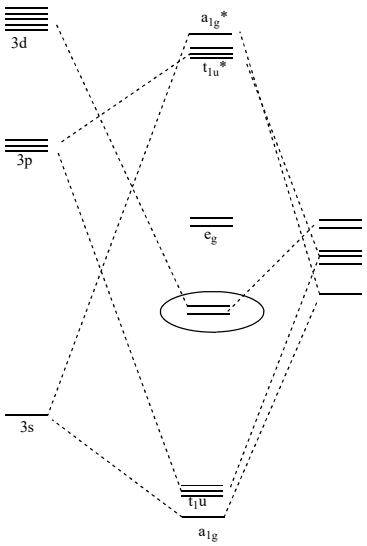




La seule orbitale de fragments pouvant donner un recouvrement non nul avec **$\underline{d_{x2-y2}}$** est une orbitale dévelopée selon les axes Ox et Oy avec des phases opposées selon ces deux axes : il s'agit de l'orbitale **$\underline{\varphi_5}$**

De même la seule orbitale de fragment pouvant donner un recouvrement non nul avec d_{z2} est l'orbitale φ_6.

Le diagramme des OM de SF_6 doit alors être complété en introduisant ces interactions , ce qui fait apparaitre 2 nouvelles orbitales liantes :



Remarque : on a aussi deux nouvelles anti-liantes mais elles ne sont pas représentées .

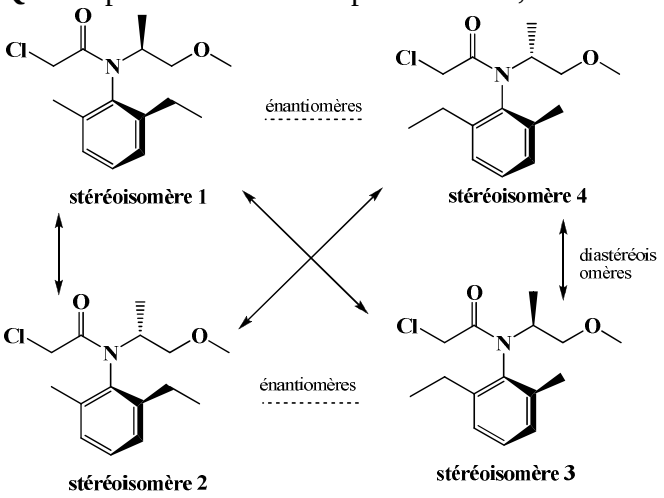
La nouvelle configuration électronique s'écrit :
$a_{1g}^2\ t_{1u}^6\ \varphi_{liante}^4$,
et alors onretrouve un indice de liaison
$i = \frac{1}{2}(n - n*) = \frac{1}{2}(12 - 0) = \mathbf{6}$

(on notera que l'hypervalence du soufre peut s'interpréter en faisant intervenir les orbitales 3d ..)

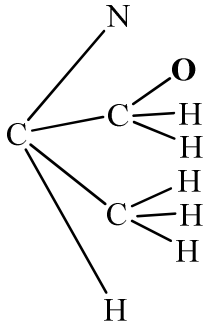
Exercice 3 : (Agrégation , concours externe , 2021)

Q21. Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image par un miroir plan .
Deux stéréoisomères sont deux isomères qui **ne** se différencient **que** par leur stéréochimie .
Deux énantiomères sont deux stéréoisomères images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables .
Deux diastéréosiomères sont deux stéréoisomères qui ne sont pas énantiomères .

Q22. A partir des relations précédentes , on obtient :



Q23. Le classement CIP des substituants de l'atome de carbone stéréogène est la justification attendue :



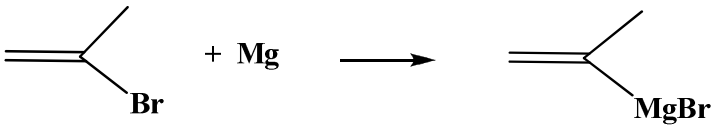
N > -CH_2O > CH_3 > H

Les stéréoisomères responsables de l'activité herbicide sont les **stéréoisomères 1 et 3 .**

Exercice 4 (Banque Agro Veto , 2021)

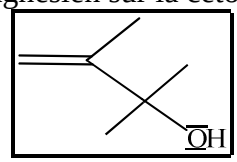
Q24. 2,3-diméthyl-butane-2,3-diol

Q25 . Question très classique …préparation d'un organomagnésien mixte .
Equation bilan :

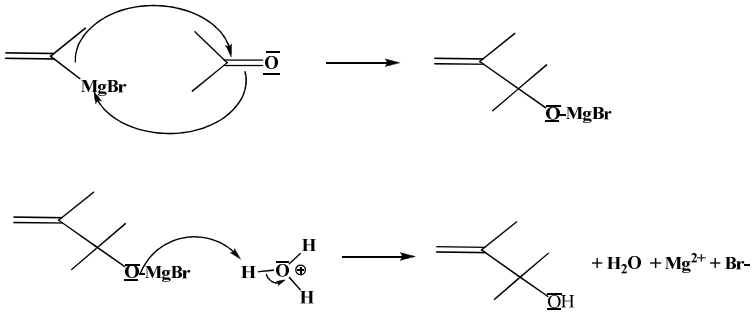


Solvant : Et_2 O ou THF (ce doit être un solvant non protique , polaire et nucléophile)
Pour les dérivés vinyliques , le THF est privilégié .
Précautions : milieu rigoureusement anhydre , introduction progressive de la solution du dérivé bromé sur le magnésium en suspension dans l'éther et éviter la présence de O_2.

Q25. Par addition nucléophile de l'organomagnésien sur la cétone suivie d'hydrolyse acide on obtient :



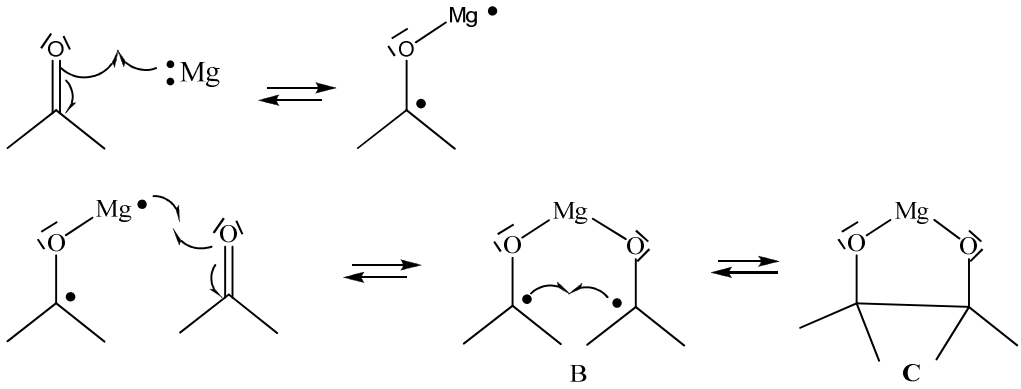
Mécanisme :



Le composé 5 est un diol qui peut être obtenu par dihydroxylation de la double liaison . Pour cela on peut utiliser **OsO_4** .

Q26. Une flèche indique le transfert de deux électrons .
Pour indiquer le transfert d'un seul électron on utilise une « demi » flèche :

Mécanisme :



B **C**