

**Corrigé de l'épreuve finale – Chimie 1 (29 – 01 - 2014)**

<b>Partie A : 10 points</b>					0,25×12
<b>1-a-b-c</b>					
Atome	Configuration électronique	Période	Groupe	Dia - paramagnétique	
$_{13}\text{Al}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^1$ ou $[\text{Ne}] 3s^2 3p^1$	3	III <sub>A</sub>	Paramagnétique (1 é célibataire)	
$_{30}\text{Zn}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10}$ ou $[\text{Ar}] 4s^2 3d^{10}$	4	II <sub>B</sub>	Diamagnétique (Aucun é célibataire)	
$_{47}\text{Ag}$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^1 4d^{10}$ ou $[\text{Kr}] 5s^1 4d^{10}$	5	I <sub>B</sub>	Paramagnétique (1 é célibataire)	
<b>1-d Rayon de Al : <math>r(\text{Al}) = n^{*2} \times a_0 / Z^*</math></b> $Z^* = Z - \sigma_i$ ..... 0,25 $\sigma_i = 2 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 0,35 = 9,5$ et $Z^*(\text{Al}) = 13 - 9,5 = 3,5$ ..... 0,25 $r(\text{Al}) = 3^2 \times 0,53 / 3,5 = 1,36 \text{ \AA}$ ..... 0,25 Rayon de Zn : $\sigma_i = 1 \times 0,35 + 18 \times 0,85 + 10 \times 1 = 25,65$ et $Z^*(\text{Zn}) = 30 - 25,65 = 4,35$ ..... 0,25 $r(\text{Zn}) = (3,7)^2 \times 0,53 / 4,35 \approx 1,67 \text{ \AA}$ ..... 0,25 Rayon de Ag : $\sigma_i = 18 \times 0,85 + 28 \times 1 = 43,3$ et $Z^*(\text{Ag}) = 47 - 43,3 = 3,7$ ..... 0,25 $r(\text{Ag}) = 4^2 \times 0,53 / 3,7 = 2,29 \text{ \AA}$ ..... 0,25 $r(\text{Ag}) > r(\text{Zn}) > r(\text{Al})$ L'électronégativité ( $\chi$ ) évolue en sens inverse du rayon atomique ..... 0,25 Classement théorique de $\chi$ pour ces trois métaux : $\chi(\text{Ag}) < \chi(\text{Zn}) < \chi(\text{Al})$ ..... 0,25					
<b>2- En réalité, ce classement est le suivant : <math>\chi(\text{Ag}) &gt; \chi(\text{Zn}) &gt; \chi(\text{Al})</math>.</b> ..... 0,25 Commentaire : Sans l'indication donnée dans ce sujet d'examen, je ne pense pas qu'on soit capable de proposer un tel classement. Il est connu que les propriétés physico-chimiques des atomes ne varient pas toujours de façon régulière au sein du tableau périodique. D'ailleurs, il existe plusieurs anomalies et exceptions dans ce tableau. Ceci est probablement du aux diverses inversions opérées lors de la classification des éléments chimiques. .... 0,25					
<b>3- 1<sup>ère</sup> ionisation de Al : <math>\text{Al} \rightarrow \text{Al}^+ + 1\text{é} \Rightarrow E_{i1}(\text{Al}) = E(\text{Al}^+) - E(\text{Al})</math></b> ..... 0,25 $E(\text{Al}^+) = 2E_{1s}(\text{Al}^+) + 8E_{2s-2p}(\text{Al}^+) + 2E_{3s-3p}(\text{Al}^+)$ ..... 0,25 $E(\text{Al}) = 2E_{1s}(\text{Al}) + 8E_{2s-2p}(\text{Al}) + 3E_{3s-3p}(\text{Al})$ ..... 0,25 $E_{i1}(\text{Al}) = E(\text{Al}^+) - E(\text{Al}) = 2E_{3s-3p}(\text{Al}^+) - 3E_{3s-3p}(\text{Al})$ ..... 0,25 $E_n = -E_H \times Z^{*2} / n^{*2}$ ; $Z^* = Z - \sigma_i$ $Z^*(\text{Al}^+) = Z^*(\text{Al}) + 0,35 = 3,5 + 0,35 = 3,85$ ..... 0,25 Ou bien $Z^*(\text{Al}^+) = 13 - (1 \times 0,35 + 8 \times 0,85 + 2 \times 0,35) = 3,85$ $E_{3s-3p}(\text{Al}^+) = -13,6 \times (3,85)^2 / 3^2 = -22,4 \text{ eV}$ ..... 0,25 $E_{3s-3p}(\text{Al}) = -13,6 \times (3,5)^2 / 3^2 = -18,51 \text{ eV}$ ..... 0,25 $E_{i1}(\text{Al}) = 2E_{3s-3p}(\text{Al}^+) - 3E_{3s-3p}(\text{Al}) = 2(-22,4) - 3(-18,51) \approx 10,7 \text{ eV}$ ..... 0,25  <u>1<sup>ère</sup> possibilité de calcul</u> 1 <sup>ère</sup> ionisation de Ag : elle se calcule plus rapidement que celle de Zn $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{é} \Rightarrow E_{i1}(\text{Ag}) = E(\text{Ag}^+) - E(\text{Ag})$ ..... 0,25 $E(\text{Ag}^+) = 2E_{1s}(\text{Ag}^+) + 8E_{2s-2p}(\text{Ag}^+) + 8E_{3s-3p}(\text{Ag}^+) + 10E_{3d}(\text{Ag}^+) + 8E_{4s-4p}(\text{Ag}^+) + 10E_{4d}(\text{Ag}^+)$ ..... 0,25 $E(\text{Ag}) = 2E_{1s}(\text{Ag}) + 8E_{2s-2p}(\text{Ag}) + 8E_{3s-3p}(\text{Ag}) + 10E_{3d}(\text{Ag}) + 8E_{4s-4p}(\text{Ag}) + 10E_{4d}(\text{Ag}) + E_{5s}(\text{Ag})$ ..... 0,25 $E_{i1}(\text{Ag}) = E(\text{Ag}^+) - E(\text{Ag}) = -E_{5s}(\text{Ag})$ ..... 0,25 $E_{i1}(\text{Ag}) = 13,6 \times (3,7)^2 / 4^2 \approx 11,6 \text{ eV}$ ..... 0,25 1 <sup>ère</sup> ionisation de Zn : $E_{i1}(\text{Zn}) = 4 \times E_{i1}(\text{Ag}) / 3 \approx 15,5 \text{ eV}$ ..... 0,25  <u>2<sup>ème</sup> possibilité de calcul</u> 1 <sup>ère</sup> ionisation de Zn : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^+ + 1\text{é} \Rightarrow E_{i1}(\text{Zn}) = E(\text{Zn}^+) - E(\text{Zn})$ ..... $E(\text{Zn}^+) = 2E_{1s}(\text{Zn}^+) + 8E_{2s-2p}(\text{Zn}^+) + 8E_{3s-3p}(\text{Zn}^+) + 10E_{3d}(\text{Zn}^+) + E_{4s}(\text{Zn}^+)$ ..... $E(\text{Zn}) = 2E_{1s}(\text{Zn}) + 8E_{2s-2p}(\text{Zn}) + 8E_{3s-3p}(\text{Zn}) + 10E_{3d}(\text{Zn}) + 2E_{4s}(\text{Zn})$ ..... $E_{i1}(\text{Zn}) = E(\text{Zn}^+) - E(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) - 2E_{4s}(\text{Zn})$ ..... $E_{4s}(\text{Zn}^+) = -13,6 (4,7)^2 / (3,7)^2 = -21,94 \text{ eV}$ ..... $E_{4s}(\text{Zn}) = -13,6 (4,35)^2 / (3,7)^2 = -18,8 \text{ eV}$ ..... $E_{i1}(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) - 2E_{4s}(\text{Zn}) = -21,94 + 2 \times 18,8 \approx 15,6 \text{ eV}$ ..... $E_{i1}(\text{Ag}) = 3 \times E_{i1}(\text{Zn}) / 4 = 11,7 \text{ eV}$ ..... 0,25					

Je ne suis pas du tout d'accord avec le classement proposé par l'étudiant qui a dû commettre beaucoup d'erreurs de calculs.....

Les résultats obtenus montrent clairement que :  $E_{i1}(\text{Al}) < E_{i1}(\text{Ag}) < E_{i1}(\text{Zn})$  .....

Par contre, ces résultats sont en parfait accord avec les charges nucléaires effectives des trois métaux dont les valeurs sont :  $Z^*(\text{Zn}) = 4,35$  ,  $Z^*(\text{Ag}) = 3,7$  et  $Z^*(\text{Al}) = 3,5$ . Il est tout à fait logique que Zn ait l'énergie  $E_{i1}$  la plus grande, en raison de l'attraction noyau-électron périphérique qui est relativement plus forte que celle exercée dans le cas de Ag ou Al.....

0,25  
0,25  
0,25

**Partie B: 7 points**

1- Ces éléments ont la même période (n=3). Ils appartiennent aussi au même bloc (p) .....

0,25

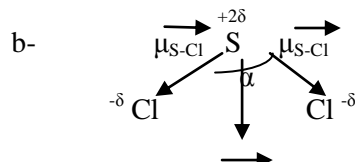
2-a-b-c

Structure de Lewis	Formule V.S.E.P.R.	Arrangement	Géométrie
	$\text{AX}_2\text{E}_2$	tétraédrique	Angulaire, Coudée, en V, etc...
	$\text{AX}_4\text{E}$	Bipyramide à base triangulaire	Balançoire, à bascule, etc...
	$\text{AX}_6$	Octaédrique ou bipyramide à base carrée	Octaédrique ou bipyramide à base carrée

0,25x12

3- a  $\text{OCl}_2$  présente une géométrie angulaire comme celle de  $\text{SCl}_2$  .....

0,25



0,25

$$\mu_{\text{SCl}_2}^2 = \mu_{\text{S-Cl}}^2 \times \mu_{\text{S-Cl}}^2 + 2 \mu_{\text{S-Cl}} \times \mu_{\text{S-Cl}} \times \cos \alpha = 2 \mu_{\text{S-Cl}}^2 + 2 \mu_{\text{S-Cl}}^2 \cos \alpha = 2 \mu_{\text{S-Cl}}^2 (1 + \cos \alpha)$$

0,25

$$\text{d'où } \mu_{\text{SCl}_2} = \mu_{\text{S-Cl}} [2(1 + \cos \alpha)]^{1/2}$$

0,25

$$\cos \alpha = ((\mu_{\text{SCl}_2} / \mu_{\text{S-Cl}})^2 / 2) - 1 \Rightarrow \alpha \approx 103^\circ$$

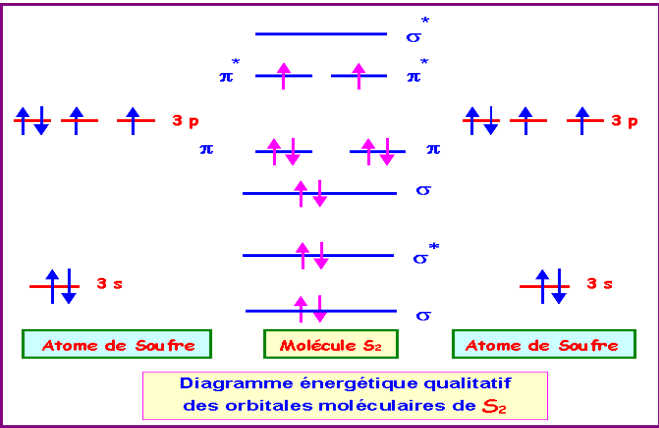
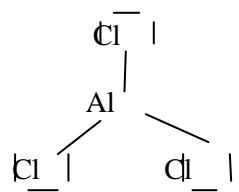
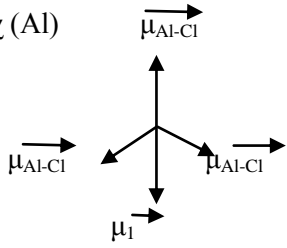
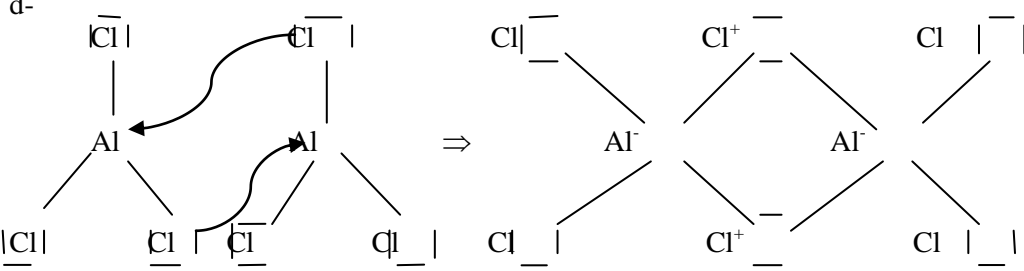
c- Les molécules  $\text{OCl}_2$  et  $\text{SCl}_2$  ont la même géométrie angulaire avec des angles de liaison différents.

0,25

Angle  $\text{Cl-S-Cl} < \text{angle Cl-O-Cl}$  .....

Explication :  $\chi(\text{O}) > \chi(\text{Cl}) > \chi(\text{S})$  : il y'a plus d'encombrement électronique au niveau de  $\text{Cl-O-Cl}$  et donc plus de répulsion entre doublets liants ; l'effet des doublets non liants étant le même dans les deux cas. Il en résulte un plus grand écartement de l'angle de la molécule  $\text{OCl}_2$ .....

0,25

<p>4-a</p>  <p>b- Configuration électronique de <math>S_2</math> : <math>(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3z})^2(\pi_{3x}, \pi_{3y})^4(\pi_{3x}^*)^1(\pi_{3y}^*)^1</math> ..... 0,25</p> <p>c- Présence de 2 électrons célibataires <math>\Rightarrow S_2</math> est une molécule paramagnétique..... 0,25</p> <p>Ce résultat n'était pas prévu par la théorie de Lewis qui fait apparaître pour cette molécule uniquement 2 doublets liants et 4 doublets non liants..... 0,25</p> <p>d-  <math>OL = (\text{nombre d'électrons des OM liantes} - \text{nombre d'électrons des OM antiliantes})/2</math> ..... 0,25  <math>OL = (8-4)/2 = 2 \Rightarrow 2</math> liaisons ..... 0,25</p> <p>e- Ce nombre (OL) de liaison varie en sens inverse de la longueur de liaison (d) ..... 0,25</p>	<p>0,5</p>
<p>5- Configuration électronique de <math>Ar_2</math> : <math>(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3z})^2(\pi_{3x}, \pi_{3y})^4(\pi_{3x}^*, \pi_{3y}^*)^4(\sigma_{3z}^*)^2</math>  <math>OL = (8-8)/2 = 0 \Rightarrow</math> La combinaison <math>Ar_2</math> ne peut pas exister ..... 0,25</p>	<p>0,25</p>
<p><b>Partie C: 3 points</b></p>	
<p>1- Les ions de ZnS sont <math>Zn^{2+}</math> et <math>S^{2-}</math> ..... 0,25x2</p>	<p>0,25x2</p>
<p>2- Ag appartient à la famille des métaux de transition ..... 0,25</p>	<p>0,25</p>
<p>Cl fait partie de la famille des halogènes ..... 0,25</p>	<p>0,25</p>
<p>3-a-b</p>  <p>Hybridation de Al: <math>sp^2</math>  Géométrie : triangulaire plane</p> <p>c- <math>\chi(Cl) &gt; \chi(Al)</math></p>  <p><math>\mu_1 = \mu_{Al-Cl} [2(1+\cos\alpha)]^{1/2} = \mu_{Al-Cl}</math> (<math>\alpha = 120^\circ</math>)..... 0,25</p> <p><math>\mu_{AlCl_3} = \mu_{Al-Cl} - \mu_1 = 0 \Rightarrow AlCl_3</math> est apolaire ..... 0,25</p> <p>d-</p> 	<p>0,25x3</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,5</p>