

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

Partie A : 10 points					0,25×12
1-a-b-c					
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 _A	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 _B	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 _B	Paramagnétique (1 é célibataire)	
1-d Rayon de Al : $r(\text{Al}) = n^{*2} \times a_0 / Z^*$ $Z^* = Z - \sigma_i$ 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 (χ) évolue en sens inverse du rayon atomique 0,25 Classement théorique de χ pour ces trois métaux : $\chi(\text{Ag}) < \chi(\text{Zn}) < \chi(\text{Al})$ 0,25					
2- En réalité, ce classement est le suivant : $\chi(\text{Ag}) > \chi(\text{Zn}) > \chi(\text{Al})$. 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					
3- 1^{ère} ionisation de Al : $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^+ + 1\text{é} \Rightarrow E_{i1}(\text{Al}) = E(\text{Al}^+) - E(\text{Al})$ 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^{ère} possibilité de calcul</u> 1 ^{ère} ionisation de Ag : elle se calcule plus rapidement que celle de Zn 0,25 $\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + 1\text{é} \Rightarrow E_{i1}(\text{Ag}) = E(\text{Ag}^+) - E(\text{Ag})$ 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 ^{ère} ionisation de Zn : $E_{i1}(\text{Zn}) = 4 \times E_{i1}(\text{Ag}) / 3 \approx 15,5 \text{ eV}$ 0,25 <u>2^{ème} possibilité de calcul</u> 1 ^{ère} ionisation de Zn : $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^+ + 1\text{é} \Rightarrow E_{i1}(\text{Zn}) = E(\text{Zn}^+) - E(\text{Zn})$ 1,25 $E(\text{Zn}^+) = 2E_{1s}(\text{Zn}^+) + 8E_{2s-2p}(\text{Zn}^+) + 8E_{3s-3p}(\text{Zn}^+) + 10E_{3d}(\text{Zn}^+) + E_{4s}(\text{Zn}^+)$ $E(\text{Zn}) = 2E_{1s}(\text{Zn}) + 8E_{2s-2p}(\text{Zn}) + 8E_{3s-3p}(\text{Zn}) + 10E_{3d}(\text{Zn}) + 2E_{4s}(\text{Zn})$ $E_{i1}(\text{Zn}) = E(\text{Zn}^+) - E(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) - 2E_{4s}(\text{Zn})$ $E_{4s}(\text{Zn}^+) = -13,6 (4,7)^2 / (3,7)^2 = -21,94 \text{ eV}$ $E_{4s}(\text{Zn}) = -13,6 (4,35)^2 / (3,7)^2 = -18,8 \text{ eV}$ $E_{i1}(\text{Zn}) = E_{4s}(\text{Zn}^+) - 2E_{4s}(\text{Zn}) = -21,94 + 2 \times 18,8 \approx 15,6 \text{ eV}$ $E_{i1}(\text{Ag}) = 3 \times E_{i1}(\text{Zn}) / 4 = 11,7 \text{ eV}$ 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

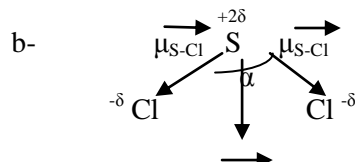
2-a-b-c

Structure de Lewis	Formule V.S.E.P.R.	Arrangement	Géométrie
	AX_2E_2	tétraédrique	Angulaire, Coudée, en V, etc...
	AX_4E	Bipyramide à base triangulaire	Balançoire, à bascule, etc...
	AX_6	Octaédrique ou bipyramide à base carrée	Octaédrique ou bipyramide à base carrée

0,25×12

3- a OCl_2 présente une géométrie angulaire comme celle de 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

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

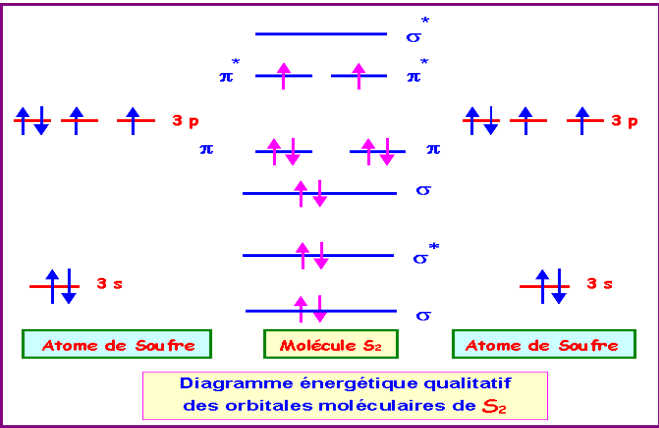
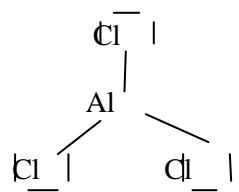
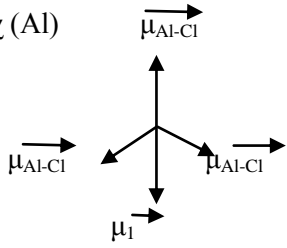
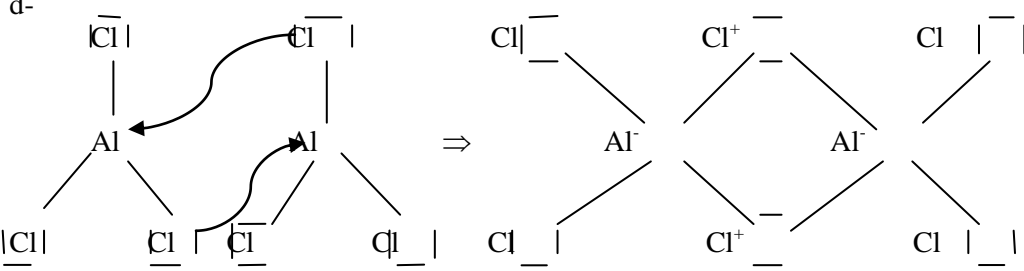
c- Les molécules OCl_2 et SCl_2 ont la même géométrie angulaire avec des angles de liaison différents.

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 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 OCl_2

0,25

<p>4-a</p>  <p>Diagramme énergétique qualitatif des orbitales moléculaires de S₂</p> <p>b- Configuration électronique de S₂ : $(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3z})^2(\pi_{3x},\pi_{3y})^4(\pi_{3x}^*)^1(\pi_{3y}^*)^1$ 0,25</p> <p>c- Présence de 2 électrons célibataires \Rightarrow S₂ 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- OL = (nombre d'électrons des OM liantes – nombre d'électrons des OM antiliantes)/2 0,25</p> <p>OL = (8-4)/2 = 2 \Rightarrow 2 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 Ar₂ : $(\sigma_{3s})^2(\sigma_{3s}^*)^2(\sigma_{3z})^2(\pi_{3x},\pi_{3y})^4(\pi_{3x}^*,\pi_{3y}^*)^4(\sigma_{3z}^*)^2$ OL = (8-8)/2 = 0 \Rightarrow La combinaison Ar₂ ne peut pas exister 0,25</p>	<p>0,25</p>
<p>Partie C: 3 points</p>	
<p>1- Les ions de ZnS sont Zn²⁺ et S²⁻ 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: sp² Géométrie : triangulaire plane</p> <p>c- $\chi(\text{Cl}) > \chi(\text{Al})$</p>  <p>$\mu_1 = \mu_{\text{Al-Cl}} [2(1+\cos\alpha)]^{1/2} = \mu_{\text{Al-Cl}} \quad (\alpha = 120^\circ)$..... 0,25</p> <p>$\mu_{\text{AlCl}_3} = \mu_{\text{Al-Cl}} - \mu_1 = 0 \Rightarrow \text{AlCl}_3$ est apolaire 0,25</p> <p>d-</p> 	<p>0,25x3</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,5</p>