

**Ex 1 :** On propose différentes configurations électroniques pour l'atome de vanadium ( $Z = 23$ ) :

1<sup>ère</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^0$

2<sup>ème</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^2$

3<sup>ème</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^8 3d^3 4s^0$

4<sup>ème</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3 4s^0 4p^2$

Parmi ces configurations :

- Quelle est celle qui ne respecte pas le principe de Pauli, justifier ?
- Quelle est celle qui représente l'atome de vanadium à l'état fondamental ?
  - Préciser, le nombre d'électrons célibataires.
  - Identifier les électrons de valence.
- Classer, par ordre d'énergie croissante, les différentes configurations.

## Ex 2 : atomistique

En 1861, en étudiant par spectroscopie les boues résiduelles des chambres de plomb, réacteurs de fabrication de l'acide sulfurique, William Crookes observe la présence d'une raie verte inconnue dans le spectre d'émission. Le nom de thallium est donné au nouvel élément responsable de cette émission en 1862, du grec thallos = rameau vert. Claude Auguste Lamy, la même année, isole le thallium métallique.

Le thallium est un métal gris bleuté, mou, qui peut se couper comme le plomb au couteau.

Allié au mercure il forme des contacts électriques pour très basses températures.

Quelques dérivés (d'autres applications sont évoquées dans le sujet) :

- la conductivité électrique du sulfure de thallium variant si on illumine le cristal par rayonnement infrarouge, il est utilisé comme couche d'arrêt pour cellules photoélectriques ;
- le nitrate est utilisé pour la réalisation de feux de détresse marins de par sa couleur verte ;
- le chlorure est un catalyseur de réaction de chloration.

Enfin le thallium et ses sels sont hautement toxiques par contact avec la peau, ingestion ou inhalation.

Le thallium possède 37 isotopes connus, de nombre de masse variant entre 176 et 212 Parmi ces isotopes, seuls deux,  $^{203}_{81}\text{Tl}$  et  $^{205}_{81}\text{Tl}$ , sont stables et constituent la totalité du thallium naturel dans un ratio 30/70.

- Que signifient les nombres « 203 » et « 81 » ? Donner la composition du noyau de  $^{203}_{81}\text{Tl}$ .
- Définir la notion d'isotopes.
- Calculer la masse molaire moyenne du thallium.
- Donner la configuration électronique fondamentale du thallium.
- Déduire de cette configuration la position du thallium dans la classification périodique des éléments. Indiquez 2 autres éléments de la famille du thallium.
- Combien d'électrons de valence le thallium possède-t-il ? Déterminer tous les nombres quantiques qui les caractérisent.
- Quels sont les degrés d'oxydation les plus probables pour le thallium? (rappel : les do correspondent aux charges que peut porter l'ion Tl)
- Donner la représentation schématique usuelle des orbitales atomiques de valence du thallium. Indiquer précisément la signification des dessins (que représente un lobe, que représentent les couleurs....). On prendra soin de bien définir les axes choisis.
- Définir ce que l'on appelle un plan nodal, un plan de symétrie et un plan d'antisymétrie pour une OA.
- Indiquer, pour chacune des OA dessinées précédemment, si le plan xOy est un plan nodal, de symétrie, d'antisymétrie.
- Le schéma représenté sur la figure 1 donne les raies d'émission du thallium. La connaissance de la nomenclature des niveaux d'énergie n'a pas d'importance pour répondre à la question suivante. Quelle est la transition : niveau de départ et niveau d'arrivée, responsable de la raie verte observée par Crookes.

**Remarques** - l'intensité des raies est suggérée par l'épaisseur du trait.

Les valeurs indiquées sur les lignes sont les longueurs d'onde exprimées en Angstrom (Å).  $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$

- Donner l'énergie en eV puis en  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  associée à cette transition.
- Quelles sont les grandeurs représentées sur les axes verticaux à droite et à gauche ?
- A l'aide du modèle de Slater développé dans le TD (utiliser les documents associés et les tableaux ci-après), calculer le potentiel d'ionisation de Tl. Comparer à la valeur expérimentale  $PI_{\text{exp}} = 6.11 \text{ eV}$ .

Groupe d'origine de l'électron étudié	Contribution des autres électrons					
	Couches n-2, n-3, ...	Couche n-1	Couche n			Couches supérieures
			s, p	d	F	
s,p	1.0	0.85	0.35 **	0.0	0.0	0.0
d	1.0	1.0	1.0	0.35	0.0	0.0
f	1.0	1.0	1.0	1.0	0.35	0.0

n	1	2	3	4	5	6
n*	1	2	3	3,8	4	4,2

\*\* sauf entre 2 électrons 1s (0,30)

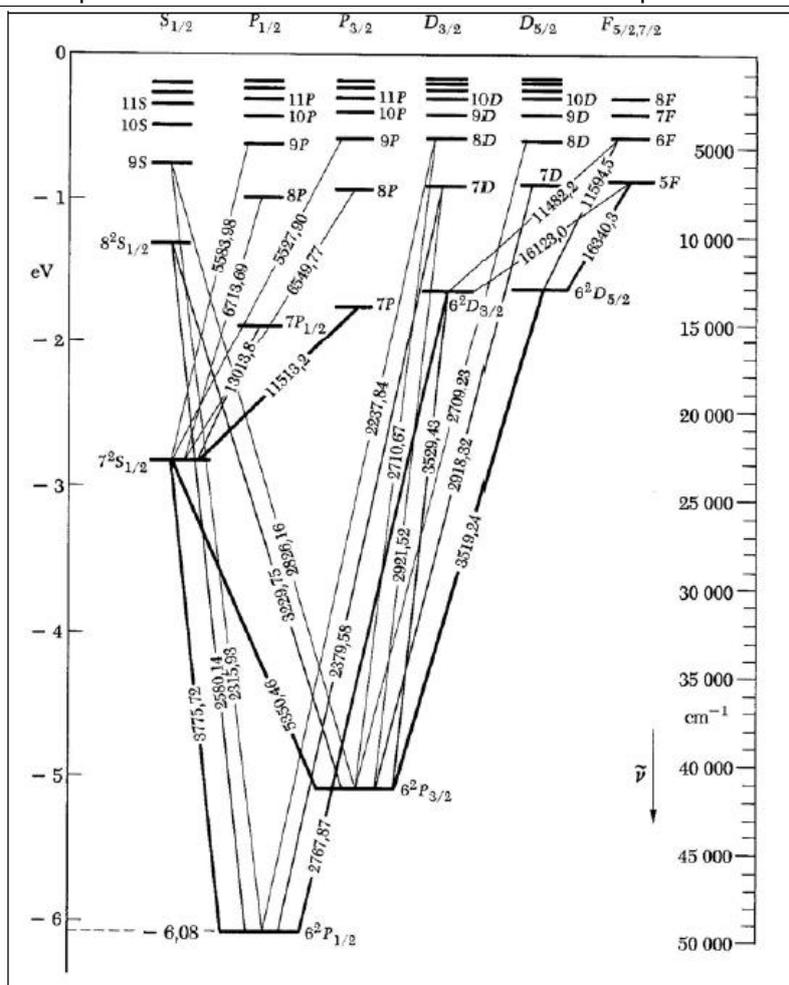
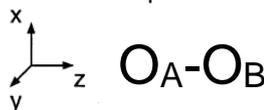


Figure 1

**Exercice 3 : CO<sub>2</sub>**

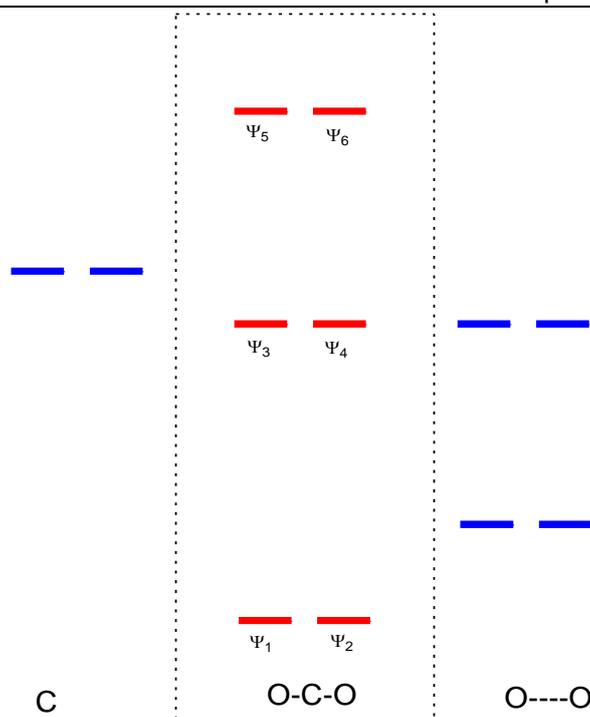
Nous nous proposons de déterminer les orbitales moléculaires (OM) du système  $\pi$  du dioxyde de carbone CO<sub>2</sub> par la méthode des fragments. Les 2 fragments de départ seront la molécule de dioxygène étirée et l'atome de carbone.

**Première partie: OM de O<sub>2</sub>**

- 1- Construire le diagramme d'OM de O<sub>2</sub> pour cela indiquer les règles de construction, cela ne doit pas dépasser cinq lignes. Dessiner schématiquement les OM. Identifier les OM  $\sigma$  et  $\pi$ .

**Deuxième partie : OM  $\pi$  de CO<sub>2</sub>**

- 2- Proposer une structure de Lewis pour la molécule de CO<sub>2</sub>.
- 3- Quels sont les plans de symétrie de CO<sub>2</sub>, en utilisant le même repère que celui donné en 1<sup>ère</sup> partie. En étudiant la symétrie des orbitales fragments, en déduire quelles sont les OA du carbone qui peuvent interagir par symétrie avec les OM  $\pi$  de O<sub>2</sub> ?
- 4- Recopier et compléter le schéma ci-après :
  - Préciser la forme des orbitales de fragment de départ pour les 2 fragments.
  - Donner la forme des OM  $\pi$  de CO<sub>2</sub>. ( Attention à la taille relative des lobes.)
  - Identifier les OM  $\pi$  liantes, antiliantes et NON liantes.
- 5- Sachant que C apporte 2 e<sup>-</sup> au système  $\pi$ , donner la configuration électronique fondamentale limitée aux électrons  $\pi$ .
- 6- Faire le lien avec la structure de Lewis de CO<sub>2</sub>.
- 7- Expliquer pourquoi la longueur des liaisons CO est pratiquement la même dans CO<sub>2</sub> et dans CO<sub>2</sub><sup>+</sup> (respectivement 116 et 118 pm).
- 8- Comment évoluerai la longueur de liaison CO si on passe de CO<sub>2</sub> à CO<sub>2</sub><sup>-</sup> ?


**Exercice 4 : dédoublement cinétique d'un alcool allylique (FACULTATIF MAIS TB pour MinesPonts)**

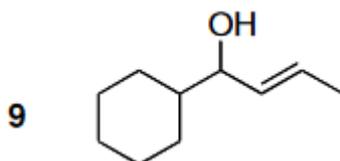
1.1. Rappeler la définition de la notion d'énantiométrie.

1.2. On définit l'excès énantiomérique (noté  $ee$ ) d'un mélange de deux énantiomères, l'un dextrogyre noté  $d$ , l'autre lévogyre noté  $l$  :  $ee = \frac{n_d - n_l}{n_d + n_l}$

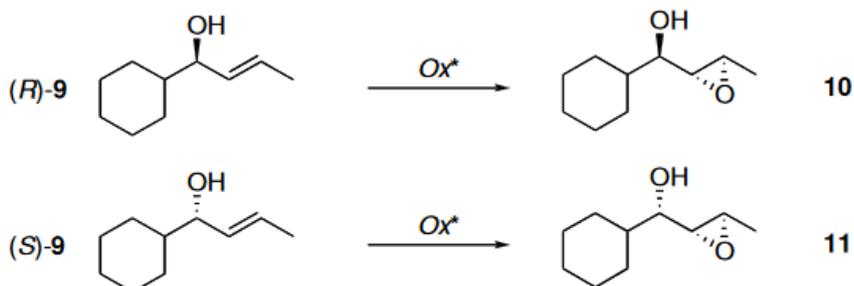
où  $n_d$  et  $n_l$  désignent respectivement les quantités de  $d$  et  $l$  dans le mélange.

Entre quelles valeurs extrêmes l'excès énantiomérique peut-il varier ? À quels cas correspondent ces valeurs extrêmes ?

2. question 5/2 : Proposer un enchaînement synthétique pour obtenir l'alcool allylique **9** indiqué ci-dessous à partir d'éthanal, de bromocyclohexane, de tout réactif minéral et de tout solvant nécessaire.



3. On cherche à dédoubler l'alcool **9** racémique, c'est-à-dire à séparer ses énantiomères par réaction avec un réactif chiral noté  $Ox^*$  (tétraisopropylate de titane, (-)-tartrate de diisopropyle, hydroperoxyde de tertio-butyle) réagissant à des vitesses différentes avec les deux énantiomères de **9** (époxydation par la méthode dite de SHARPLESS). On note ( $R$ )-**9** et ( $S$ )-**9** respectivement les isomères  $R$  et  $S$  du composé **9**, on précise que ( $S$ )-**9** est dextrogyre.



Cette réaction est beaucoup plus rapide avec l'isomère ( $R$ ) de **9** qu'avec l'isomère ( $S$ ). Ainsi, au cours de la réaction entre **9** racémique et  $Ox^*$ , l'isomère ( $R$ ) est rapidement consommé tandis que l'isomère ( $S$ ) reste pratiquement intact.

Dans les conditions utilisées, on admet que chacune des réactions est d'ordre 1 par rapport à l'énantiomère de **9** concerné et d'ordre 0 par rapport à toutes les autres espèces. On note  $k_R$  la constante cinétique de la réaction lorsque le réactif est l'isomère (*R*) de **9** et  $k_S$  lorsque c'est l'isomère (*S*).

On appelle  $E$  le rapport des constantes de vitesse  $k_R$  et  $k_S$  (on supposera dans tout ce problème que  $E$  est supérieur ou égal à 1) :  $E = k_R / k_S \geq 1$ .

La réaction est effectuée dans le solvant dichlorométhane, en partant de **9** racémique de concentration totale  $C_0$ .

**3.1.** Quel est le lien stéréochimique entre les produits **10** et **11** ?

**3.2.** Quelle est la concentration initiale en chaque énantiomère de **9** ?

**3.3.** Exprimer les concentrations  $C_R$  et  $C_S$  en chaque énantiomère de **9** à un instant  $t$  en fonction de  $k_R$ ,  $k_S$ ,  $C_0$  et du temps  $t$  (on prend l'origine  $t = 0$  lors du déclenchement de la réaction).

**3.4.** Évolution du rapport  $C_R / C_S$

**3.4.1.** Exprimer le rapport  $C_R / C_S$  en fonction de  $t$ ,  $E$  et  $k_S$ .

**3.4.2.** Que vaut ce rapport si  $E = 1$  ? Retrouver ce résultat sans calcul.

**3.4.3.** Si  $E > 1$ , vers quoi tend le rapport  $C_R / C_S$  quand  $t$  devient très grand ? Justifier que ce protocole soit une technique de purification de l'isomère (*S*) de **9**.

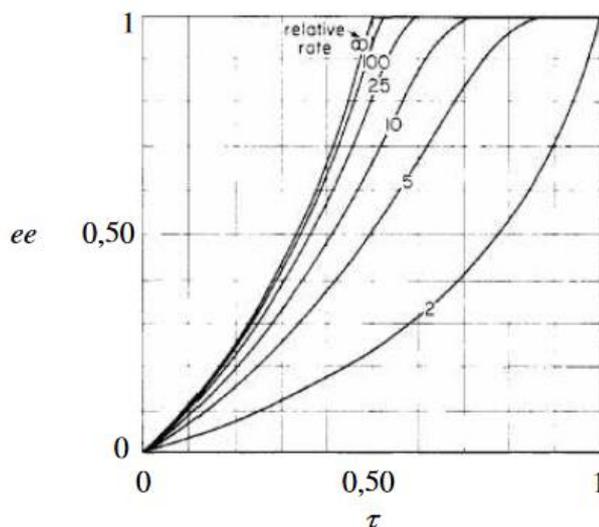
**3.4.4.** Évaluer le rapport  $C_R / C_S$  lorsque  $C_S$  a diminué de moitié par rapport à sa valeur initiale, avec  $E = 100$ . Conclure. On rappelle :  $2^{10} \approx 10^3$ .

**3.5.** On note  $\tau$  le taux d'avancement de la réaction :  $\tau$  est le quotient de la quantité de **9** ayant réagi sur la quantité initiale de **9** :  $\tau = \frac{C_0 - (C_R + C_S)}{C_0}$ .

À partir des relations précédentes, on peut déduire les égalités (1) et (2) reliant  $E$ ,  $\tau$  et l'excès énantiomérique  $ee$  en réactif **9** n'ayant pas réagi :

$$E = \frac{\ln[(1-\tau)(1-ee)]}{\ln[(1-\tau)(1+ee)]} \quad (1) \qquad \frac{[(1-ee)]}{[(1+ee)]^E} = (1-\tau)^{E-1} \quad (2)$$

Ces égalités permettent de tracer le graphe ci-dessous donnant l'excès énantiomérique  $ee$  en fonction du taux de conversion  $\tau$ , pour différentes valeurs de  $E$  (appelé « relative rate »), indiquées sur les courbes.



On ne demande ni de démontrer les égalités (1) et (2), ni de justifier l'allure des courbes, mais on pourra utiliser ces données pour répondre aux questions suivantes.

**3.5.1.** Si  $E = 2$ , comment doit-on choisir  $\tau$  pour que l'excès énantiomérique en réactif **9** n'ayant pas réagi soit le plus élevé possible ? Quel est l'inconvénient de cette contrainte ?

**3.5.2.** Justifier qualitativement que plus  $E$  est grand, plus le dédoublement est efficace.

**3.5.3.** Le dédoublement est-il possible si  $E = 1$  ? Justifier qualitativement.

**3.5.4.** Si  $E$  est infini, quelle valeur de  $\tau$  permet de récupérer l'isomère (*S*) pur ? Justifier quantitativement à l'aide d'une des égalités (1) et (2).