

**Ex 1 :**

1. La configuration qui ne vérifie pas la règle de Pauli est la 3<sup>ème</sup> car il n'existe que 6 quadruplets de type 3p  
 ⇒ impossible de mettre 8 e<sup>-</sup> dans la sous-couche 3p.

2.a) état fondamental : 2<sup>ème</sup> configuration, car la sous couche 4s doit être remplie avant la 3d, et la sous couche 3d doit être saturée avant de remplir la 4p.

b) e<sup>-</sup> célibataires : 3 d'après la règle de Hund.

c) 5 e<sup>-</sup> de valence : les 2 4s et les 3 3d.

3. La configuration la plus stable est celle fondamentale (la 2<sup>ème</sup>), ensuite on excite les 2 e<sup>-</sup> 4s vers la 3d : 1<sup>ère</sup> configuration, enfin on excite les 2 e<sup>-</sup> de la 4s vers la 4p, or l'OA 4p est plus haute en énergie que la 3d  
 ⇒ la 4<sup>ème</sup> configuration est la moins stable.

En résumé : par ordre de stabilité décroissante : 2<sup>ème</sup> < 1<sup>ère</sup> < 4<sup>ème</sup>

**Ex 2 :**

1. 203=A, correspond au nombre de masse et au nombre de nucléons du noyau de l'atome.

81 = Z, correspond au numéro atomique cad au nombre de proton du noyau de l'atome.

Le noyau d'argent contient 81 protons et 203 - 81 = 122 neutrons.

2. 2 isotopes sont 2 atomes d'un même élément, ayant donc le même nombre de protons (Z identiques), mais un nombre de neutrons donc de nucléons différent (A différents).

3.  $M = \sum_i x_i M_i = \frac{30}{100} \times 203 + \frac{70}{100} \times 205 = 204.4 \text{ g.mol}^{-1}$ .

4. TI : 1s<sup>2</sup> 2s<sup>2</sup> 2p<sup>6</sup> 3s<sup>2</sup> 3p<sup>6</sup> 4s<sup>2</sup> 3d<sup>10</sup> 4p<sup>6</sup> 5s<sup>2</sup> 4d<sup>10</sup> 5p<sup>6</sup> 6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>1</sup>

5. On déduit la position de la configuration électronique selon la règle de Klechkowsky :

N° de la ligne : n le plus grand ⇒ 6<sup>ème</sup> ligne

N° de la colonne : 1<sup>ère</sup> colonne du bloc p ⇒ Donc 13<sup>ème</sup> colonne

Bloc : p

L'Aluminium Al et le bore B sont de la même famille.

6. 3 e<sup>-</sup> de valence : les 6s et 6p.





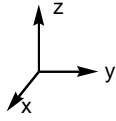
Les e<sup>-</sup> de valence sont ceux de n le plus grand (ici n=6) et éventuellement ceux des sous couches de n inférieurs si elles sont partiellement remplies (ce qui n'est pas le cas ici).

5. 6s : (6,0,0,½) et (6,0,0,-½) ; 6p : (6,1,-1,½) ou (6,1,0,½) ou (6,1,1,½)

6. Les do peuvent aller de -V (on sature toute la couche) à +III (on arrache tous les e<sup>-</sup> de valence)

7. Les do les plus stables sont +I ([Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>0</sup>) ; +III ([Xe] 6s<sup>0</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>0</sup> sous-couche pleine) ; -II ([Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>3</sup> sous-couche demi-remplie) ; -V ([Xe] 6s<sup>2</sup> 4f<sup>14</sup> 5d<sup>10</sup> 6p<sup>6</sup> = [Rn] couche pleine).

8.

	6s	6p <sub>x</sub>	6p <sub>y</sub>	6p <sub>z</sub>	
Représentation					
Symétrie (S) Antisymétrie (A)	S	S	S	A	
Plan nodal	N	N	N	O	

Un lobe représente le volume où on a 90% de chance de trouver l'e<sup>-</sup>.

La couleur représente le signe de la fonction d'onde (ce qui permet d'identifier les plans nodaux).

9. Un plan nodal est une surface où la probabilité de présence de l'e<sup>-</sup> est nulle.

Plan de symétrie : plan qui laisse l'OA (forme et signe) invariante par symétrie dans un miroir p/r à ce plan.

Plan d'antisymétrie : plan qui inverse le signe de l'OA par symétrie dans un miroir p/r à ce plan.

10. cf. tableau 8.

11. Domaine du visible 400 à 800 nm, cad 400 10<sup>-9</sup> à 800 10<sup>-9</sup> m soit 4000 à 8000 Å.

Donc on cherche une transition intense (en gras) dont la longueur d'onde est entre 4000 à 8000 Å. La transition est donc celle à 5350,46 Å, soit du niveau 7<sup>2</sup>S<sub>1/2</sub> à 6<sup>2</sup>P<sub>3/2</sub> (l'émission étant le passage d'un niveau haut vers un niveau inférieur).

$$12. \Delta E(J) = \frac{hc}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \times 3.00 \cdot 10^8}{5350.46 \cdot 10^{-10}} = 3.72 \cdot 10^{-19} \text{ J}$$

$$\Delta E(J \cdot \text{mol}^{-1}) = \Delta E(J) \times N_A = \frac{hc \times N_A}{\lambda} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \times 3.00 \cdot 10^8 \times 6.02 \cdot 10^{23}}{5350.46 \cdot 10^{-10}} = 2.24 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Soit  $\Delta E \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 2.24 \cdot 10^2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = 224 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

$\Delta E \text{ (eV)} = \frac{\Delta E(J)}{e} = \frac{hc}{\lambda \times e} = \frac{6.63 \cdot 10^{-34} \times 3.00 \cdot 10^8}{5350.46 \cdot 10^{-10} \times 1.6 \cdot 10^{-19}} = 2.32 \text{ eV}$  (cette valeur est bien conforme à celle que l'on lit sur le diagramme  $\Delta E = E(7^2S_{1/2}) - E(6^2P_{3/2}) \approx -2.7 - (-5) = 2.3 \text{ eV}$ )

13. A gauche la grandeur portée correspond à l'énergie de chaque niveau en eV (électronvolt), à droite, c'est le nombre d'onde associé  $\sigma = \frac{1}{\lambda}$ .

14. PI est associé à la transformation TI → TI<sup>+</sup> + 1 e<sup>-</sup>

D'où  $PI = E_{\text{tot}}(\text{Ti}^+) - E_{\text{tot}}(\text{Ti})$

Configuration de  $\text{Ti}^+$  :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^0$

On réorganise les sous couches selon les groupes de Slater :

$\text{Ti} : 1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^6 | 3d^{10} 4s^2 4p^6 | 4d^{10} | 4f^{14} | 5s^2 5p^6 | 5d^{10} | 6s^2 6p^1$

$\text{Ti}^+ : 1s^2 | 2s^2 2p^6 | 3s^2 3p^6 | 3d^{10} 4s^2 4p^6 | 4d^{10} | 4f^{14} | 5s^2 5p^6 | 5d^{10} | 6s^2 6p^0$

Commun aux 2 configurations

**D'une manière générale : tous les e- des groupes inférieurs à celui perturbé ont la même énergie dans les 2 systèmes, il est alors inutile de calculer leur énergie.**

Donc  $PI = 2 \times E_{6s6p}(\text{Ti}^+) - 3 \times E_{6s6p}(\text{Ti})$

Groupe d'origine de l'électron	Contributions des autres électrons					
	Couches	Couche n-1	Couche n			Couches supérieures
	n-2, n-3, ...		s,p	d	f	
s,p	1,0	0,85	0,35*	0,0	0,0	0,0

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

- $E_{6s6p}(\text{Ti}^+)$

1e- 6s6p est écranté par **1 e-** du même groupe (l'autre), 10 e- 5d, 8 e- 5s5p, 14 e- 4f, 10 e- 4d, 8 e- 4s4p, 10 e- 3d, 8 e- 3s3p, 8 e- 2s2p et 2 e- 1s

Soit 1e- 6s6p est écranté par 1 de la couche  $6=n+18$  de la couche  $5=n-1+60$  des couches n-2, n-3...

$$\square_{6s6p}(\text{Ti}^+) = 1 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 60 \times 1 = 75.65 \text{ d'où } Z^*_{6s6p}(\text{Ti}^+) = (81 - 75.65) = 5.35$$

☛☛☛☛ Z est la charge du Noyau !!! donc  $Z(\text{Ti}^+) = Z(\text{Ti}) = 81$

$$\text{alors } E_{6s6p}(\text{Ti}^+) = -13.6 \times 5.35^2 / 4.2^2$$

- $E_{6s6p}(\text{Ti})$

1e- 6s6p est écranté par **2 e-** du même groupe, 10 e- 5d, 8 e- 5s5p, 14 e- 4f, 10 e- 4d, 8 e- 4s4p, 10 e- 3d, 8 e- 3s3p, 8 e- 2s2p et 2 e- 1s

Soit 1e- 6s6p est écranté par 2 de la couche  $6=n+18$  de la couche  $5=n-1+60$  des couches n-2, n-3...

$$\square_{6s6p}(\text{Ti}^+) = 2 \times 0.35 + 18 \times 0.85 + 60 \times 1 = 76.00 \text{ d'où } Z^*_{6s6p}(\text{Ti}^+) = (81 - 76.00) = 5.00$$

$$\text{alors } E_{6s6p}(\text{Ti}^+) = -13.6 \times 5.00^2 / 4.2^2$$

$$\text{Alors } PI = 2 \times E_{6s6p}(\text{Ti}^+) - 3 \times E_{6s6p}(\text{Ti}) = 2 \times -13.6 \frac{5.35^2}{4.2^2} - 3 \times -13.6 \frac{5.00^2}{4.2^2} = 13.7 \text{ eV} = PI_{\text{calc}}$$

On trouve un résultat du même ordre de grandeur que la valeur expérimentale bien que l'erreur relative vaille  $ER = \left| \frac{\text{vérité} - \text{mensonge}}{\text{vérité}} \right| \times 100 = \left| \frac{6.11 - 13.7}{6.11} \right| \times 100 = 124\%$ . Cette erreur est due aux approximations du modèle de Slater qui considère entre autre que les e- ns et np sont équivalents énergétiquement.

### Ex 3 :

- On ne prend en compte que les **orbitales de la couche de valence** soit 2s, 2px, 2py et 2pz pour chaque atome. Pour que 2 OA puissent interagir, il faut que leur recouvrement **S<sub>AB</sub> soit non nul** (cad avoir les mêmes éléments de symétrie) et que leur différence d'énergie **Δε<sub>AB</sub> soit faible**.
  - éléments de symétrie communs (aux fragments et à la molécule finale) cad à O<sub>A</sub>-\*, \*-O<sub>B</sub> et O<sub>A</sub>-O<sub>B</sub>.

OA	2s	2px	2py	2pz
Oxz	S	S	A	S
Oyz	S	A	S	S

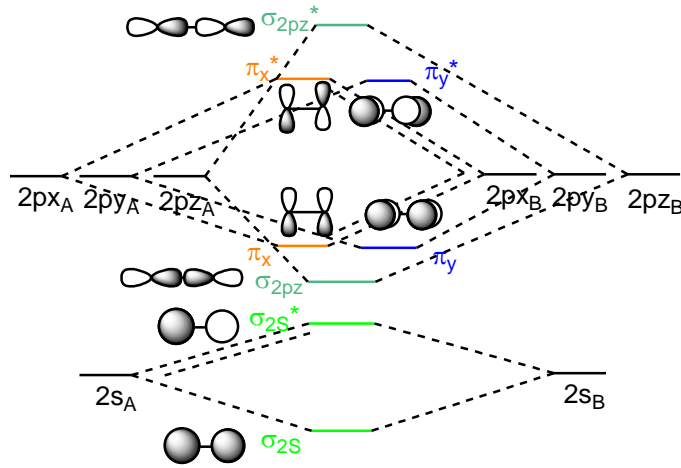
**Du point de du recouvrement**, on considère les interactions :

- 2s<sub>A</sub>, 2s<sub>B</sub>, 2pz<sub>A</sub>, 2pz<sub>B</sub> soient 4 OA ⇒ 4 OM : 4OM σ : 2 liantes + 2 antiliantes

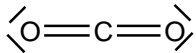
- 2px<sub>A</sub> et 2px<sub>B</sub> soient 2 OA ⇒ 2 OM : 1π<sub>x</sub> + 1 π<sub>x</sub>\*

- 2py<sub>A</sub> et 2py<sub>B</sub> soient 2 OA ⇒ 2 OM : 1π<sub>y</sub> + 1 π<sub>y</sub>\*

**Du point de vue énergétique** Δε<sub>2s/2p</sub> est importante pour O, on peut donc négliger l'interaction entre les OA de type 2s et 2pz. On ne considère que les interactions 2s<sub>A</sub> avec 2s<sub>B</sub> et séparément 2pz<sub>A</sub> et 2pz<sub>B</sub> : le **diagramme est décorrélé**.



2-  $N_v = 4 + 6 \times 2 = 16 \Rightarrow 8$  doublets

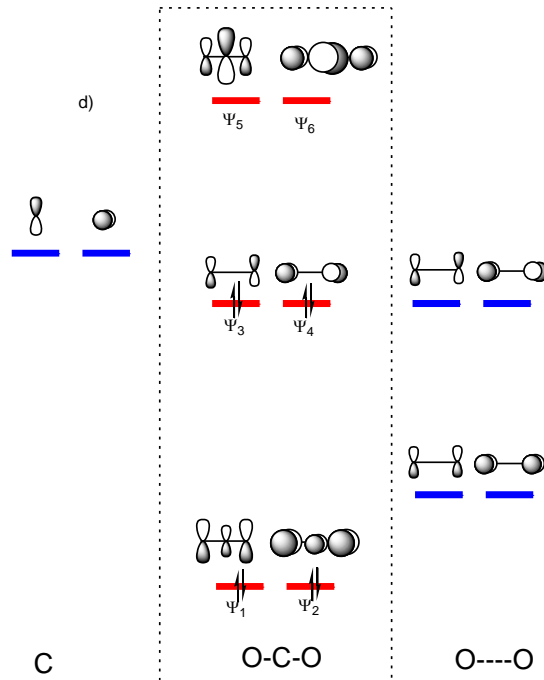


3- Les 3 plans xOz, yOz et xOy sont plans de symétrie des fragments  $\text{O}_A-\text{O}_B$  et  $-\text{C}-$  et de la molécule finale  $\text{O}_A-\text{C}-\text{O}_B$ .

OA	2s	2px	2py	2pz	$\pi_x$	$\pi_y$	$\pi_x^*$	$\pi_y^*$
Oxz	S	S	A	S	S	A	S	A
Oyz	S	A	S	S	A	S	A	S
Oxy	S	S	S	A	S	S	A	A

- $\Rightarrow$
- Les antilientes n'interagissent avec aucune OA de C
  - $\pi_x$  interagit avec la  $2px(\text{C})$
  - $\pi_y$  interagit avec la  $2py(\text{C})$

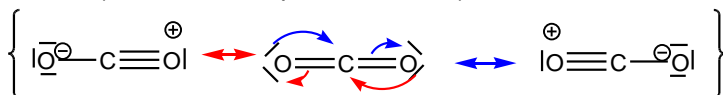
4-



OM liantes :  $\Psi_1$  et  $\Psi_2$  ; NON liantes :  $\Psi_3$  et  $\Psi_4$  et antilientes  $\Psi_5$  et  $\Psi_6$

5- C apporte 2 e-  $\pi$  et  $\text{O}_2$  6 e-  $\pi$  (configuration  $\pi_x^2 \pi_y^2 \pi_x^* 1 \pi_y^* 1$ )  $\Rightarrow 8$  e-  $\pi$  à placer  $\Rightarrow$  Configuration de  $\text{CO}_2$  :  $\Psi_1^2 \Psi_2^2 \Psi_3^2 \Psi_4^2$ .

6- Il y a bien 2 liaisons  $\pi(\text{CO})$  et 2 doublets NON liants qui peuvent intervenir dans le système  $\pi$  (délocalisables par mésomérie).



7- Dans  $\text{CO}_2^+$ , on enlève un électron NON liant (de  $\Psi_3$  ou  $\Psi_4$ ) à  $\text{CO}_2$ , la liaison n'est donc pas perturbée (l'indice de liaison reste le même). La liaison CO aura donc une longueur et une force semblable dans  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}_2^+$ .

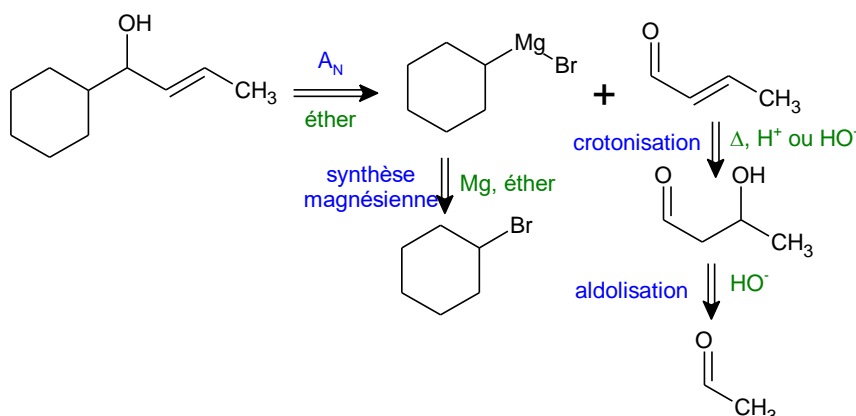
- 8- Si on passe de  $\text{CO}_2$  à  $\text{CO}_2^-$ , on ajoute un électron dans  $\Psi_5$  ou  $\Psi_6$  donc un **e- antiliant**  $\Rightarrow$  les liaisons seront plus fragiles, donc **plus longues**.

## Ex 4 : Agro-Veto 2005

1.1. 2 molécules sont énantiomères si elles ont la même formule développée plane, si elles sont non superposables et si elles sont images spéculaires l'une de l'autre.

1.2. Dans le cas d'un mélange racémique  $n_d = n_l \Rightarrow ee = 0$ , dans le cas d'un mélange énantiomériquement pur exemple  $n_d = 0$  alors  $ee = 1$ . Donc :  **$0 \leq ee \leq 1$**

2.



3.1. Les produit 10 et 11 sont **diastéréoisomères** car seule la configuration d'1 C\* sur 3 est changée.

3.2. Nous sommes partis initialement d'un mélange racémique, donc d'un mélange équimolaire de (S)-9 et de (R)-9. Soit  $C_{R0} = C_{S0} = C_0/2$

3.3.  $v_R = -\frac{dC_R}{dt} = k_R C_R$ , donc en intégrant entre  $t=0$  et  $t$ , on trouve  $C_R = \frac{C_0}{2} \exp(-k_R t)$ , idem  $C_S = \frac{C_0}{2} \exp(-k_S t)$

3.4.1.  $\frac{C_R}{C_S} = \frac{\exp(-k_R t)}{\exp(-k_S t)} = \exp(-(k_R - k_S)t) = \exp(-k_S(E - 1)t)$

3.4.2. Si  $E=1$ , alors  $\frac{C_R}{C_S} = 1$ , donc  $C_R = C_S$

En effet si  $E = 1$  les vitesses de disparition du R et du S sont identiques, or comme on part d'un mélange équimolaire, donc racémique, il le resterait  $\forall t$ .

3.4.3. Si  $E > 1$ , alors  $\lim_{t \rightarrow +\infty} \frac{C_R}{C_S} = 0$ , donc il ne resterait que l'énantiomère S et tout R aurait été consommé par la réaction.

Ce serait donc une bonne méthode de séparation du composé S.

3.4.4.  $\frac{C_R}{C_S} = \exp(-k_S(100 - 1)t) \approx \exp(-100k_S t)$  et  $C_S = \frac{C_0}{4} = \frac{C_0}{2} \exp(-k_S t)$  (puisque S a diminué de moitié).

Alors  $\exp(-k_S t) = \frac{1}{2}$  et  $\frac{C_R}{C_S} \approx \frac{1}{2}^{100} = 2^{-100} = 10^{-30}$

Donc on obtient S pratiquement pur, donc la séparation est bonne, mais 50% de S ont été consommés.

3.5.1. Si  $E=2$  d'après le diagramme nous constatons que  $ee$  tend vers 1 si  $\tau$  tend vers 1.

Donc si nous désirons une bonne séparation des énantiomères, il faut pratiquement consommer tout le mélange racémique (puisque si  $\tau = \frac{C_0 - (C_R + C_S)}{C_0} = 1$ ,  $(C_R + C_S) \rightarrow 0$ ) donc le rendement de la séparation tend vers 0...

3.5.2. Si  $E$  croit alors l'énantiomère (R) réagit plus vite que l'isomère (S). Donc l'efficacité de la séparation est plus efficace, car alors l'énantiomère (R) est plus consommé que l'énantiomère (S).

3.5.3. Si  $E=1$  le dédoublement est impossible cf 3.4.2.

3.5.4. on veut que  $E \rightarrow +\infty$  et que la séparation de S soit totale donc que  $ee=1$

Si  $E$  tend vers l'infini on constate d'après le diagramme que  $ee=1$  pour  $\tau=0.5$ .

Mathématiquement : de la relation (1) nous en tirons si  $E \rightarrow +\infty$ , le dénominateur doit tendre vers 0

Donc  $\ln[(1 - \tau)(1 + ee)] \rightarrow 0$ , soit  $(1 - \tau)(1 + ee) = 1 : (1 - \tau) = \frac{1}{(1+ee)}$

Or si on n'obtient que S,  $ee=1$ , donc  $(1 - \tau) = \frac{1}{(1+1)} = \frac{1}{2}$  alors  $\tau = \frac{1}{2}$