

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Construction des diagrammes de molécules de type A_2 (différent de H). Vous présenterez la différence entre un diagramme corrélé et un diagramme décorrélé.

Exercice 1.A : Énergie orbitale et configuration électronique

On s'intéresse dans cet exercice à l'atome de vanadium ($Z = 23$).

- 1 Établir la configuration électronique de l'atome de vanadium dans l'état fondamental. Identifier les électrons de coeur et les électrons de valence.

Des règles empiriques (règles de Slater) permettent d'établir pour les électrons de valence du vanadium dans ces conditions :

$$Z_{4s}^* = 3.30$$

$$Z_{3d}^* = 4.30$$

- 2 Calculer l'énergie totale (en eV) des électrons de valence du vanadium dans la configuration électronique proposée.
- 3 Considérons l'atome de vanadium dans la configuration électronique hypothétique pour laquelle tous les électrons de valence sont rassemblés dans des orbitales $3d$. Écrire cette configuration électronique. Quelle règle de remplissage n'est pas respectée ?

Des règles empiriques (règles de Slater) permettent d'établir pour les électrons de valence du vanadium dans ces conditions : $Z_{3d}^* = 3.60$.

- 4 Calculer l'énergie totale (en eV) des électrons de valence du vanadium dans la configuration électronique proposée. Commenter ce résultat en considérant que l'énergie des électrons de coeur est la même pour les deux configurations proposées.

n	1	2	3	4
n^*	1	2	3	3.7

FIGURE 1 – Corrélacion entre le nombre quantique principal n et nombre quantique effectif n^*

Exercice 2.A : Azote et oxygène (inspiré de CCP PC 2008)

L'oxygène et l'azote sont deux éléments contigus de la classification périodique, indissociables de toute expression de forme de vie sur Terre. Ainsi, la composition de l'atmosphère terrestre est unique de part sa forte teneur en dioxygène. De plus, la Terre est la seule planète présentant de l'eau liquide en abondance. L'azote, quant à lui, est le composé majoritaire de notre atmosphère. Bien qu'il soit difficilement assimilable par les organismes sous sa forme gazeuse du fait de sa grande stabilité, il n'en reste pas moins un élément essentiel pour la croissance des végétaux ou la constitution de toute molécule biologique : il est, par exemple, indispensable à toute protéine.

Le problème qui suit se propose d'étudier conjointement certaines propriétés de ces deux éléments essentiels, sous leurs formes simples, moléculaires et associées à l'hydrogène.

I. Azote et oxygène :

- 1 L'azote et l'oxygène ont respectivement pour numéro atomique $Z(N) = 7$ et $Z(O) = 8$. Quelles sont leurs orbitales atomiques (OA) de valence avec leurs remplissages. Donner la représentation conventionnelle de ces OA dans un référentiel cartésien de type (x, y, z) en précisant leurs signes.
- 2 On rappelle dans le tableau ci-dessous les règles de Slater utiles au calcul des facteurs d'écran σ_{ij} pour un électron i occupant une orbitale atomique de nombre quantique principal n , dont la charge du noyau est écranté par un électron j situé dans une orbitale atomique de nombre quantique principal n' . Calculer les charges effectives $Z_{n,l}^*$ ressenties

j/i	$1s$	$2s, 2p$	$3s, 3p$	$3d$	$4s, 4p$	$4d$
$1s$	0.30	—	—	—	—	—
$2s, 2p$	0.85	0.35	—	—	—	—
$3s, 3p$	1.00	0.85	0.35	—	—	—
$3d$	1.00	1.00	1.00	0.35	—	—
$4s, 4p$	1.00	1.00	0.85	0.85	0.35	—
$4d$	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	0.35

FIGURE 2 – Coefficient d'écran de Slater σ_{ij} représentant l'écrantage de l'électron i par l'électron j

par les différents électrons de valence de nombres quantiques n et l pour l'azote et l'oxygène.

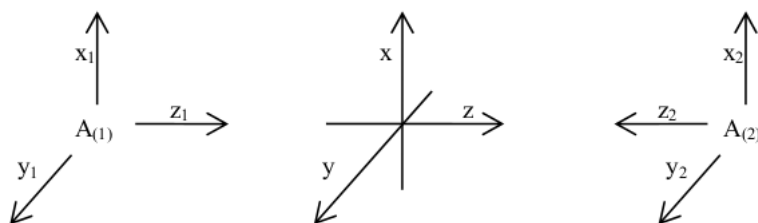
- 3 Par analogie avec les ions hydrogénoïdes, Slater a proposé d'associer à une orbitale atomique de nombre quantique n et l une énergie $\epsilon_{n,l}$, appelée énergie orbitale, définie pour les 3 premières périodes de la classification périodique par la relation :

$$\epsilon_{n,l} = -13.6 \cdot \left(\frac{Z_{n,l}^*}{n} \right)^2 \text{ (en eV)} \quad (1)$$

Calculer cette énergie pour les électrons de valence de l'azote et de l'oxygène. Donner une des limites du modèle de Slater.

- 4 Donner les formules de Lewis correspondant aux molécules de diazote et de dioxygène. Quel est le nombre et la nature de chacune des liaisons formées ?
- 5 On se propose de décrire la formation des molécules de diazote et de dioxygène à partir de la construction de leur diagramme énergétique d'orbitales moléculaires (OM) ne prenant en compte que les orbitales atomiques (OA) de valence. Rappeler les conditions générales que doivent satisfaire les OA pour pouvoir interagir et conduire à la construction d'OM par combinaison linéaire. Quel est le nombre d'OM ainsi construites dans le cas du diazote et du dioxygène ?

On se place dans le cas d'une molécule diatomique homonucléaire $A(1) - A(2)$ (1 et 2 sont des indices servant à différencier les deux atomes constitutifs de la molécule diatomique A_2) pour laquelle on se limitera à des interactions entre deux OA identiques $\chi(1)$ et $\chi(2)$ pour la construction de chaque OM. Les référentiels propres à chaque atome choisis pour repérer leurs OA sont indiqués dans la figure ci-dessous. Les expressions des OM liante et antiliante, notées



respectivement ϕ_+ et ϕ_- , sont :

$$\phi_+ = N_+ \cdot (\chi(1) + \chi(2)) \quad (2)$$

$$\phi_- = N_- \cdot (\chi(1) - \chi(2)) \quad (3)$$

$$(4)$$

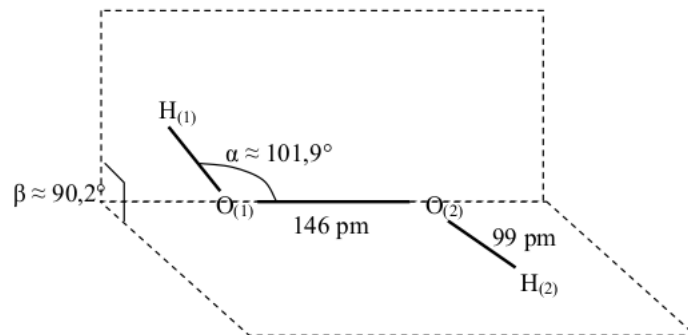
Tous les paramètres sont réels. De plus, les deux OA $\chi(1)$ et $\chi(2)$ sont de même signe et normées, c'est-à-dire que l'intégrale sur tout l'espace de leur carré est égale à 1.

6 Ecrire les conditions de normalisation des OM ϕ_+ et ϕ_- . En déduire les expressions de N_+ et de N_- en fonction du paramètre S défini par $S = \int \int_{(\Omega)} \chi(1) \cdot \chi(2) d^3\vec{r}$. Préciser la signification et le signe de S .

7 Dans le cadre de la théorie de Hückel, les énergies E des OM ϕ_+ et ϕ_- sont racines du déterminant séculaire :

$$\begin{vmatrix} \alpha - E & \beta - E \cdot s \\ \beta - E \cdot s & \alpha - E \end{vmatrix} = 0 \quad (5)$$

- a Donner la signification et le signe des paramètres α et β dans la théorie de Hückel.
 - b Calculer les énergies E_+ et E_- des OM respectives ϕ_+ et ϕ_- en fonction de α , β et S .
 - c Calculer et comparer les valeurs absolues des énergies de stabilisation ΔE_+ et de déstabilisation ΔE_- apportées par la formation de ces OM par rapport à l'énergie α des orbitales atomiques $\chi(1)$ et $\chi(2)$.
- 8 À l'aide de schémas respectant les choix de référentiels faits précédemment, représenter les OM formées par la combinaison linéaire une à une des OA de valence de l'oxygène et de l'azote. Indiquer leurs signes ainsi que leurs types : σ (liant), σ^* (antiliant), π (liant) ou π^* (antiliant).
- 9 Construire le diagramme énergétique des OM dans le cas du dioxygène et indiquer la configuration électronique fondamentale de cette molécule. Quelle propriété magnétique est à prévoir pour le dioxygène ? Quel est le spin total de cette molécule ?
- 10 Le diagramme énergétique d'OM établi précédemment permet d'expliquer la géométrie de la molécule d'eau oxygénée H_2O_2 (ou peroxyde d'hydrogène). La géométrie de la molécule H_2O_2 en phase solide est illustrée ci-dessous :
- a Expliquer l'origine de la disposition des liaisons $O(1)-H(1)$ et $O(2)-H(2)$ situées dans 2 plans perpendiculaires. Pour cela, la création des liaisons $O-H$ de la molécule H_2O_2 sera envisagée selon un mécanisme d'interaction à deux électrons entre les OM les plus hautes en énergie occupées du dioxygène avec les OA occupées de l'hydrogène.
 - b Justifier la valeur supérieure à 90° de l'angle α .
 - c Sachant que la distance entre les deux atomes d'oxygène est de 121 pm dans le dioxygène, proposer une explication de son évolution lors de la formation de la molécule H_2O_2 .



- 11 La différence d'énergie entre les OA $2p$ et $2s$ est de $0,61 \text{ eV}$ pour le dioxygène et est de $0,39 \text{ eV}$ pour le diazote.
- Quelles sont les nouvelles interactions entre OA à considérer pour l'établissement du diagramme d'OM du diazote ?
 - Illustrer par un schéma comment elles font évoluer le diagramme énergétique des OM. Identifier sur ce schéma les doublets du diazote acquérant un caractère non liant.
 - Quelle propriété magnétique est à prévoir pour le diazote ? Quel est le spin total de cette molécule ?

Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Construction du diagramme d'orbitale de H_2 : Hypothèses, énergies et forme des orbitales.

Exercice 1.B : Orbitales moléculaires de H_2O

La figure suivante représente la position des niveaux d'énergétiques des 4 orbitales moléculaires ($1a_1, 1b_2, 2a_1, 1b_1$) de plus basse énergie de la molécule d'eau, ainsi que celle des orbitales atomiques (OA) de valence des atomes constitutifs de celle-ci ($2s_O, 2p_O$ et $1s_H$).

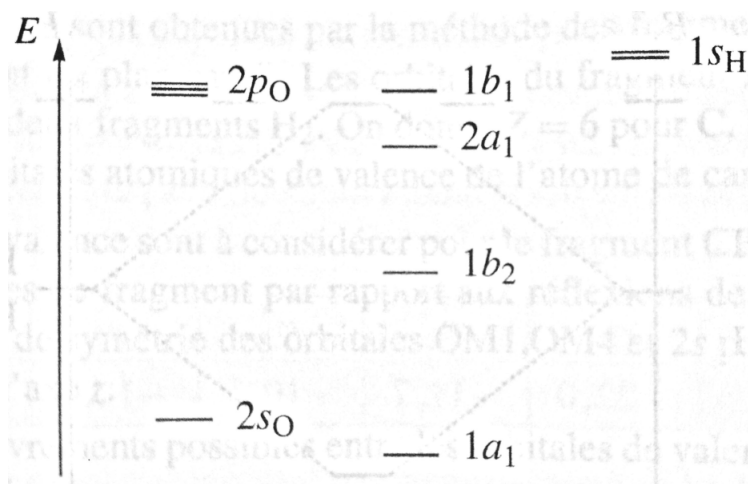


FIGURE 3 – Diagramme simplifié de l'eau

Les notations $1a_1, 1b_2, 2a_1$ et $1b_1$ sont issues de la théorie des groupes, nous ne les utiliserons que pour nommer chaque orbitale moléculaire.

- 1 Effectuer le remplissage électronique des niveaux d'énergie sur ce diagramme. On indique $Z = 8$ pour O et $Z = 1$ pour H .
- 2 Combien d'orbitales moléculaires de plus haute énergie que celles représentées sur la figure précédente la molécule d'eau comporte-t-elle ? Justifier votre réponse.

On peut obtenir, de manière simple, des informations sur la forme des différentes orbitales moléculaires de la molécule d'eau en considérant que celle-ci est constituée de deux fragments.

le premier est constitué par l'atome d'oxygène central, le second est constitué par les deux atomes d'hydrogène terminaux. Les orbitales associées à ce second fragment sont obtenues par la combinaison respectivement en phase $\sigma(H-H)$ et en opposition de phase $\sigma^*(H-H)$ des orbitales atomiques $1s$ des 2 atomes d'hydrogène.

- 3 Après avoir représenté les fragments et fixé une convention d'axe, Représentez les différentes orbitales mises en jeu pour chacun des deux fragments de la molécule d'eau.
- 4 La distance $d(\text{H}-\text{H})$ entre les deux atomes d'hydrogène dans le fragment correspondant vaut environ 160 pm, alors que le rayon covalent de H vaut 32 pm. Que peut-on en déduire quant à l'écart énergétique entre les orbitales $\sigma(\text{H}-\text{H})$ et $\sigma^*(\text{H}-\text{H})$?
- 5 L'orbitale moléculaire $1b_1$ est confondue avec l'une des orbitales représentées à la question 3.
 - a Lesquelles et pourquoi ?
 - b Préciser, en justifiant votre réponse, le caractère (liant, antiliant, non liant) de l'orbitale moléculaire $1b_1$.
- 6 L'orbitale $\sigma^*(\text{H}-\text{H})$ ne peut interagir qu'avec une seule orbitale du fragment O. Cette interaction conduit notamment à la formation de l'orbitale $1b_2$.
 - a Quelle orbitale du fragment O est mise en jeu dans cette interaction et pourquoi ?
 - b Compte tenu de la position relative des orbitales sur la première ligne figure, préciser le caractère (liant, antiliant, non liant) de l'interaction conduisant à $1b_2$. Justifier votre réponse.
 - c Représenter schématiquement l'orbitale moléculaire $1b_2$
- 7 L'orbitale moléculaire $1a_1$ est le résultat de l'interaction de trois orbitales, mais en première approximation, on peut considérer que seuls deux de ces orbitales sont mises en jeu dans sa formation.
 - a Quelles sont ces deux orbitales ? Justifier l'approximation faite.
 - b Donner une représentation de cette orbitale moléculaire.
- 8 L'orbitale $2a_1$ est représentée schématiquement sur la figure suivante :

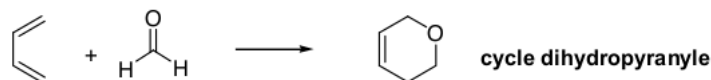


FIGURE 4 – Représentation dans l'espace de l'orbitale $2a_1$

- a Préciser, en justifiant votre réponse, le caractère (liant, antiliant, non liant) de l'orbitale moléculaire $2a_1$.
- b Quelle(s) orbitale(s) moléculaire(s) traduit(en)t le caractère de base de Lewis de la molécule d'eau ? Discuter ce résultat en relation avec sa représentation de Lewis.

Exercice 2.B : Réactions de cycloaddition (inspiré de CCP PC 2013)

Le méthanal et le butadiène peuvent conduire à la formation d'un hétérocycle présentant un cycle dihydropyranyle représenté ci-après :



Nous allons étudier cette réaction de formation du cycle dihydropyranyle sur une réaction modèle entre le méthanal et le (E)-1-méthoxybuta-1,3-diène. On obtient alors les produits 11 et 11bis. Les orbitales moléculaires π du méthanal et du (E)-1-méthoxybuta-1,3-diène sont précisées dans les données. On suppose que ces réactions ont lieu sous contrôle orbitalaire.

- 1 Représenter les formules topologiques planes des deux produits 11 et 11bis. Quel type d'isomérisation existe-t-il entre ces deux composés ?

- 2 Préciser les nombres d'électrons π du méthanal et du (E)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Quelles sont les orbitales HO (Haute Occupée) et BV (Basse Vacante) de chacun de ces composés ?
- 3 Identifier les orbitales frontières mises en jeu dans la réaction entre le méthanal et le (E)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Justifier votre réponse.
- 4 Prévoir, sous contrôle orbitalaire, lequel des deux composés 11 ou 11bis est obtenu préférentiellement. Justifier votre réponse.

Énergie	$\alpha + 2.72\beta$	$\alpha + 1.75\beta$	$\alpha + 1.43\beta$	$\alpha + 0.47\beta$	$\alpha - 0.71\beta$	$\alpha - 1.65\beta$
$C(1)$	0.26	0.37	0.02	0.50	0.61	0.41
$C(2)$	0.12	0.41	0.39	0.47	-0.29	-0.69
$C(3)$	0.05	0.35	0.54	-0.28	-0.41	0.58
$C(4)$	0.02	0.20	0.38	-0.60	0.58	-0.35
$O(5)$	0.75	0.30	-0.46	-0.30	-0.19	-0.09
$CH_3(6)$	0.59	-0.66	0.45	0.11	0.04	0.01

FIGURE 5 – Données Hückel du (E)-1-méthoxybuta-1,3-diène. Par convention le carbone 1 est celui lié à l'oxygène et le 4 est le carbone terminal.

Énergie	$\alpha + 1.62\beta$	$\alpha - 0.62\beta$
$C(1)$	0.53	0.85
$O(2)$	0.85	-0.53

FIGURE 6 – Données Hückel du méthanal

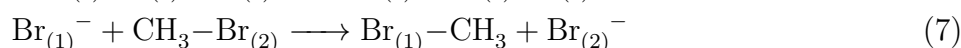
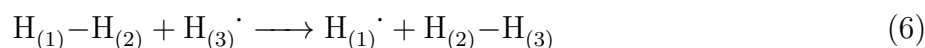
Équilibres & architecture de la matière

Jean-François Olivieri (jfolivie@clipper.ens.fr)

2018-11-21

Question de cours :

Surface d'énergie potentielle et description énergétique des chemins réactionnels : Présentation des concepts essentiels en vous appuyant sur une des réactions ci-dessous de votre choix :



Exercice 1.C : Autour de l'élément sélénium

Du grec "selene", la Lune, pour indiquer l'étroit rapprochement avec l'élément tellure découvert auparavant (du latin tellus, la Terre), le sélénium (noté Se) a été découvert en Suède par Jöns Jakob Berzelius en 1817. Contrairement à la plupart des conducteurs électriques, la conductivité du sélénium dépend de l'incidence de la lumière. Cette "photoconductivité" en fait un élément idéal pour les cellules photoélectriques, les photopiles solaires et les caméras de TV. Par ailleurs, le sélénium est un élément présent dans le corps humain sous diverses formes. Entre autres, le sélénium est nécessaire à l'activité de la glutathion peroxydase qui est une enzyme formée de 4 sous-unités contenant chacune un atome de sélénium incorporé dans une molécule de sélénocystéine (analogue sélénié de la cystéine). La glutathion peroxydase élimine les excès de peroxydes pouvant être toxiques pour la cellule, protégeant ainsi cette dernière.

I. Structure du noyau et isotopes. Le sélénium Se existe sous diverses formes isotopes.

- 1 Donner la composition du noyau $^{79}_{34}\text{Se}$.
- 2 Le sélénium est en fait composé de plusieurs isotopes, présentés dans le tableau ci-dessous avec leurs pourcentages isotopiques respectifs. Calculer la masse molaire du mélange naturel de sélénium.

Isotope $^A_{34}\text{Se}$	$^{74}_{34}\text{Se}$	$^{76}_{34}\text{Se}$	$^{77}_{34}\text{Se}$	$^{78}_{34}\text{Se}$	$^{80}_{34}\text{Se}$	$^{82}_{34}\text{Se}$
Pourcentage isotopique x_A	0.89 %	9.37 %	7.63 %	23.77 %	49.61 %	8.73 %
Masse molaire (g mol^{-1})	79.9225	75.9192	76.9199	77.9173	79.9165	81.9167

II. Configuration électronique fondamentale du sélénium et de ses ions. Le sélénium est un élément qui peut exister sous plusieurs degrés d'oxydation à l'état élémentaire Se ; par perte d'électrons sous forme cationique Se^{4+} (sélénite) ; Se^{6+} (sélénate) ; par gain d'électrons sous forme anionique Se^{2-} (séléniure).

- 1 Donner la configuration électronique fondamentale du sélénium Se et de ses ions sélénite Se^{4+} , sélénate Se^{6+} et séléniure Se^{2-} . Expliquer succinctement la formation de ses ions. Repérer les électrons de valence et de cœur pour l'élément sélénium.

- 2 Énoncer le principe d'exclusion de Pauli. Donner le remplissage des *OA* de valence de l'élément sélénium Se.

III. Position dans la classification périodique des éléments.

- Donner la place du sélénium dans la classification périodique des éléments.
- Le sélénium appartient à la famille des chalcogènes, d'après la question précédente, donner deux autres éléments appartenant à cette famille ainsi que leur configuration de valence respectives.
- L'élément tellure Te est situé dans la même colonne que le sélénium et dans la 5^{ème} période. En déduire son numéro atomique et sa configuration électronique fondamentale.

IV. Évolution des propriétés dans la classification périodique des éléments

- 1 **Électronégativité** On donne les valeurs de l'électronégativité pour les éléments arsenic As, tellure Te et brome Br ; ainsi que la place de ces éléments dans la classification périodique. Comparer l'électronégativité du sélénium avec celle de ces trois éléments en justifiant. Que peut-on en déduire quant à la valeur de l'électronégativité du sélénium ?

Élément	As	Te	Br
Ligne	4	5	4
Colonne	15	16	17
Électronégativité χ (Pauling)	2.2	2.0	2.7

FIGURE 7 – Évolution de quelques éléments proche du sélénium.

- 2 **Affinité électronique** L'affinité électronique, parfois notée **AE** ou **A**, est la quantité d'énergie dégagée suite à la capture d'un électron par un atome en phase gazeuse. Le tableau suivant présente les valeurs de l'affinité électronique des éléments du bloc p de la période du sélénium.

Éléments classés par Z croissant	Ga	Ge	As	Se	Br
AE (en eV)	0.3	1.23	0.81	2.02	3.36

FIGURE 8 – Évolution de l'attachement électronique (AE).

- À l'aide de la définition fournie, commenter l'évolution globale de l'affinité le long de la période.
- En vous basant sur la structure électronique, proposer une explication à l'irrégularité observée entre le germanium et l'arsenic.
- À quelle famille appartient l'élément brome ? Expliquer la valeur importante de son affinité électronique. Donner une propriété chimique de cette famille en rapport avec cette constatation.

Exercice 2.C : Réactivité des énamines (inspiré de Centrale-Supélec PC 2013)

Le but de ce problème est d'étudier la structure, la réactivité et une voie de synthèse des énamines et de montrer leur intérêt en synthèse organique.

I. Modélisation de structure L'exemple le plus simple d'énamine correspond à l'éthénamine, molécule dont la structure est CH_2CHNH_2 .

- Justifier le nom d'énamine donné aux molécules présentant le groupe fonctionnel caractéristique.
- Quel est le nombre d'électrons délocalisés dans la molécule d'éthénamine ? Modéliser la délocalisation par l'écriture de formules mésomères.

3 Justifier qualitativement les propriétés nucléophiles d'une énamine. Pourquoi peut-on qualifier une énamine de nucléophile « ambident » ?

II. Application à l'étude de la réactivité nucléophile L'étude de la réactivité nucléophile des énamines est modélisée par l'étude de l'éthénamine. Les résultats obtenus seront généralisés dans la suite du problème à l'ensemble des énamines. Les calculs en théorie de Hückel simple appliqués à la structure précédente, en utilisant les paramètres α et β pour l'atome de carbone et $\alpha_N = \alpha + 1.5\beta$ et $\beta_{CN} = 0.8\beta$ pour l'atome d'azote, conduisent aux résultats suivants :

- énergies des orbitales moléculaires (OM) π de l'éthène : $E_1 = \alpha + \beta$ et $E_2 = \alpha - \beta$;
- énergies des OM π de l'éthénamine : $E_A = \alpha + 1.9\beta$, $E_B = \alpha + 0.7\beta$ et $E_C = \alpha - 1.1\beta$;
- expressions ψ_i des OM π de l'éthénamine :

$$\psi_1 = 0.24\phi_1 + 0.47\phi_2 + 0.85\phi_3 \quad (8)$$

$$\psi_2 = 0.72\phi_1 + 0.49\phi_2 - 0.48\phi_3 \quad (9)$$

$$\psi_3 = 0.65\phi_1 - 0.73\phi_2 + 0.22\phi_3 \quad (10)$$

où ϕ_i représente l'orbitale atomique (OA) centrée sur l'atome i en utilisant la numérotation donnée figure .

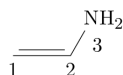


FIGURE 9 – Structure de l'éthénamine

- 1 Donner une représentation conventionnelle de l'OM ψ_1 tenant compte des valeurs et des signes relatifs des coefficients de la combinaison linéaire.
- 2 Attribuer à chaque OM ψ_i l'énergie E_X qui lui correspond, en justifiant simplement la réponse.
- 3 Quelles sont les orbitales *HO* (plus haute orbitale moléculaire occupée) et *BV* (plus basse orbitale moléculaire vacante) de l'éthénamine ?
- 4 L'énergie de résonance d'une molécule conjuguée est définie comme la différence entre l'énergie de la plus stable des structures hypothétiques (en supposant les électrons localisés) et l'énergie de la molécule réelle. Exprimer l'énergie de résonance de l'éthénamine en fonction de β .
- 5 Quel est, sous contrôle orbitalaire, le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine ?
- 6 À partir des OM, il est possible de déterminer d_j la densité électronique π apportés par cet atome dans la délocalisation (exprimée en nombre d'électrons) de chaque atome j en utilisant l'expression $d_j = \sum_i n_i c_{ij}^2$ où n_i représente le nombre d'électrons situés dans l'OM i et c_{ij} le coefficient de l'OA de l'atome j dans l'OM i (en effectuant la somme sur l'ensemble des OM occupées). Déterminer la densité électronique des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.
- 7 La charge nette q_j d'un atome j représente la différence entre le nombre d'électrons π apportés par cet atome dans la délocalisation et d_j la densité électronique π de cet atome engagé dans la molécule.
 - a Déterminer la charge nette des atomes de carbone et d'azote dans l'éthénamine.
 - b En déduire le site de fixation préférentiel d'un réactif électrophile sur l'éthénamine lorsque la réaction est soumise à un contrôle de charge. Comparer le résultat à celui qui est obtenu lors d'un contrôle orbitalaire.