

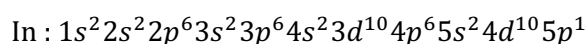
PCSI 2017/2018

Corrigé du Devoir Surveillé de chimie n°4

I) L'indium et l'I.T.O.

1) Les éléments sont classés dans le tableau périodique par numéro atomique croissant. L'indium étant le 49^{ème} élément, cela signifie donc que son numéro atomique est : $Z = 49$.

On en déduit la configuration électronique d'un atome d'indium selon la règle de Klechkowski :

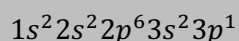


La configuration électronique de l'indium se termine par p^1 : l'indium est donc situé dans la 1^{ère} colonne du bloc p . Ce bloc étant précédé des 2 colonnes du bloc s et des 10 colonnes du bloc d , il s'agit de la colonne numéro $2 + 10 + 1 = 13$ du tableau périodique.

De plus, le nombre quantique principal maximal rencontré dans la configuration électronique est $n_{max} = 5$: l'indium est donc dans la 5^{ème} ligne (période).

L'indium est situé (ligne 5, colonne 13) dans la classification périodique.

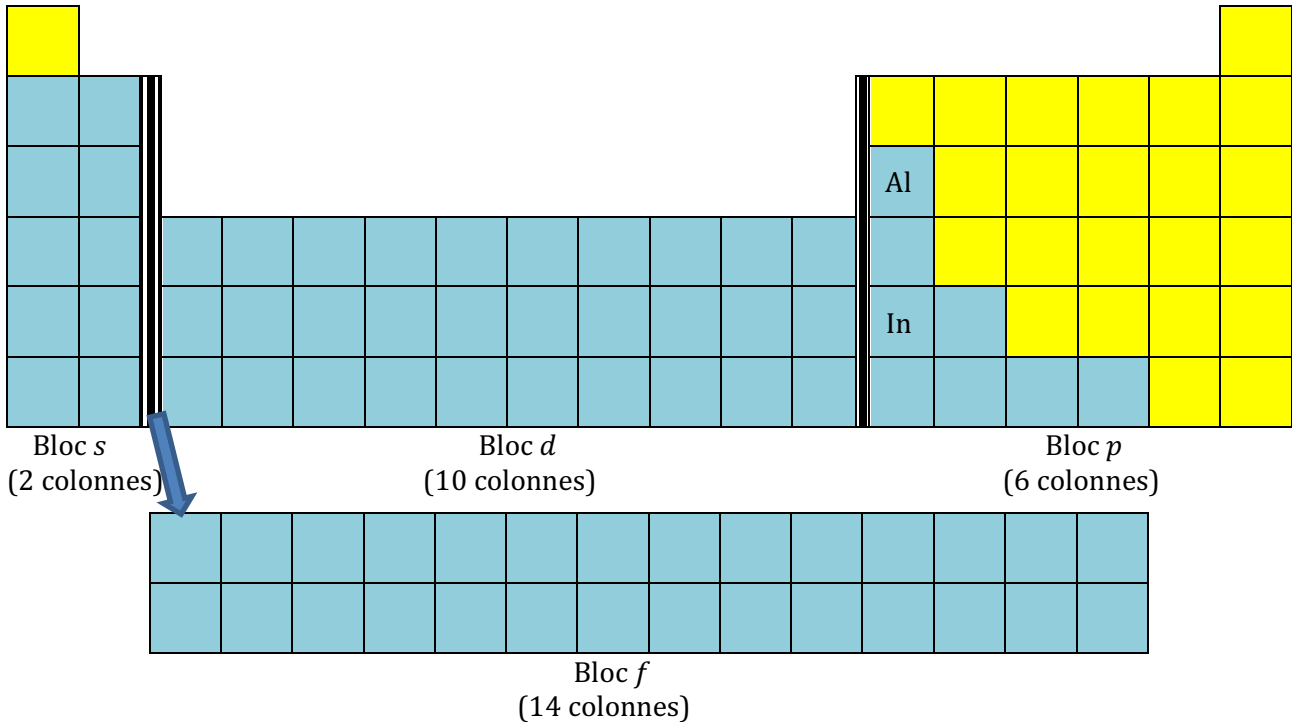
2) Tous les éléments de la colonne 13 ont leur configuration électronique selon Klechkowski qui se termine par p^1 . L'élément situé dans la troisième période a son nombre quantique principal maximal égal à $n_{max} = 3$, d'où sa configuration électronique :



Cet élément a pour numéro atomique $Z = 13$ et est le troisième élément de la troisième période :

C'est l'aluminium (Al).

3) Allure de la classification périodique (cases bleues = métaux, cases jaunes = non métaux) :



4) D'après la question précédente, on voit que l'indium est dans le domaine des métaux du tableau périodique.

Remarque : on ne connaît pas nécessairement la position exacte de la frontière métaux/non métaux, mais on doit savoir qu'elle est diagonale... et on doit savoir également que l'aluminium est un métal. Comme l'indium est situé sous l'aluminium, il est donc nécessairement du même côté de la frontière métaux/non-métaux, donc un métal également.

L'indium est un métal.

L'indium possède donc les propriétés usuelles des métaux :

- il est solide à température ambiante
- c'est un bon conducteur électrique ;
- c'est un bon conducteur thermique ;
- il est malléable et ductile ;
- il est opaque et réfléchissant ;
- c'est un bon réducteur (thermodynamiquement, mais pas forcément cinétiquement).

5) Le numéro atomique de l'indium est $Z = 49$, ce qui signifie que les noyaux de tous les isotopes de l'indium comportent 49 protons.

Dans les notations ^{113}In et ^{115}In , le nombre $A = 113$ ou 115 est le nombre de masse, c'est-à-dire le nombre total de nucléons (protons et neutrons), par conséquent :

Un noyau de ^{113}In est composé de 49 protons et $N = 113 - 49 = 64$ neutrons.
 Un noyau de ^{115}In est composé de 49 protons et $N = 115 - 49 = 66$ neutrons.

La masse molaire d'un élément est la moyenne de la masse molaire de ses isotopes, pondérée par l'abondance naturelle. Ainsi, en notant x la proportion naturelle de ^{113}In , la proportion de ^{115}In est alors $(1 - x)$ et la masse molaire de l'indium s'exprime par :

$$M(\text{In}) = x \cdot M(^{113}\text{In}) + (1 - x) \cdot M(^{115}\text{In})$$

De plus, on sait que la masse molaire d'un isotope de nombre de masse A est égale à $A \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec une précision de $\pm 0,1 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. Donc :

$$M(\text{In}) = (x \times 113,0 + (1 - x) \times 115,0) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$M(\text{In}) = (115,0 - (x \times 2,0)) \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$$

On en déduit :

$$x = \frac{115,0 - \frac{M(\text{In})}{\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}}}{2,0}$$

Comme $M(\text{In}) = 114,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$, on peut faire l'application numérique précédente et trouver $x \approx 0,10$, soit environ 10% d'abondance pour l'isotope 113. Mais ce calcul est très approximatif car la valeur 2,0 au dénominateur, qui est l'écart entre les masses molaires des deux isotopes, est trop imprécise (il faudrait connaître les masses molaires de chaque isotope avec beaucoup plus de précision).

Dans la littérature, on trouve une abondance de 4,3% pour l'isotope 113, et 95,7% pour l'isotope 115.

6) L'indium étant un métal, son électronégativité est plutôt faible. Lorsqu'il est associé à des non-métaux, il tend donc à céder ses électrons à ceux-ci. On le trouve donc sous forme de **cations**.

D'après sa configuration électronique ($1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^1$), on voit que l'indium possède **3 électrons de valence** (électrons $5s^2$ et $5p^1$ de la configuration, ceux des OA de $n_{max} = 5$, les autres OA étant complètes). Il perd donc a priori facilement ces trois électrons, lorsqu'il est lié à un atome beaucoup plus électronégatif que lui, pour **donner l'ion In^{3+}** .

Dans le cas où l'indium ne céderait pas ses trois électrons de valence, il est difficile de prévoir lequel de In^+ ou In^{2+} sera l'ion le plus courant. On peut toutefois proposer un argument, basé sur l'énergie des OA d'un atome d'indium isolé : on sait que $E(5p) > E(5s)$. Donc a priori il est plus facile d'arracher le premier électron, de l'orbitale $5p$, que les deux suivants, ce qui semble être un facteur favorable à la formation de In^+ .

N.B. Ceci n'est qu'un argument parmi d'autres. L'ion formé dépend des autres éléments du corps composé, de l'environnement dans lequel se retrouvera le cation...

7) Le comburant de l'air responsable des combustions est le dioxygène. Après combustion, il se forme donc des **oxydes d'indium**, dont il faut déterminer la formule pour pouvoir écrire les équations des combustions demandées.

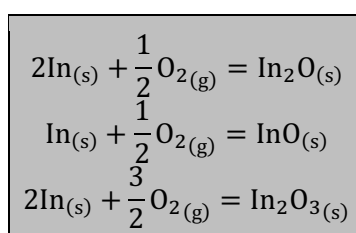
Dans ces oxydes, l'indium, moins électronégatif que l'oxygène, se retrouve sous forme de l'un des cations évoqués précédemment : In^+ , In^{2+} ou In^{3+} .

L'oxygène, situé (ligne 2, colonne 16) dans la classification et ayant pour configuration électronique de valence $2s^2 2p^4$, tend à capter 2 électrons pour compléter sa couche de valence. Il devient ainsi **l'ion O^{2-}** dans l'oxyde.

Par électroneutralité des solides, on en déduit :

- si les ions de l'indium qui se forment sont In^+ , l'oxyde formé est In_2O ;
- si l'indium donne des ions In^{2+} , l'oxyde est InO ;
- si l'indium est oxydé au maximum et donne In^{3+} , il se forme In_2O_3 .

Les trois réactions possibles en cas d'inflammation sont donc :



La fiche de sécurité indique que sous forme de poudre, l'indium peut s'enflammer. La réaction d'oxydation par le dioxygène est donc très favorable thermodynamiquement, ce dont on se doute bien car l'indium n'est pas un métal noble.

La raison pour laquelle il ne s'enflamme pas sous forme de morceaux est une **raison cinétique**. Le métal est très probablement **passivé**, c'est-à-dire recouvert d'une fine couche étanche d'oxyde

d'indium qui bloque l'oxydation du cœur du matériau.

8) Comme on l'a expliqué à la question précédente, l'oxygène, bien plus électronégatif que In ou Sn, se trouve dans les oxydes sous forme d'ions O^{2-} .

Par électroneutralité des solides, on en déduit que les cations de In_2O_3 sont les cations In^{3+} et les cations de SnO_2 sont les cations Sn^{4+} .

Dans l'I.T.O., on trouve les ions In^{3+} , Sn^{4+} et O^{2-} .

L'étain ayant perdu tous ses électrons de valence dans Sn^{4+} , on en déduit que **l'étain possède 4 électrons de valence**.

On sait en outre que l'étain est dans la même période que l'indium, donc la 5^{ème}. En appliquant la règle de Klechkowski, on trouve deux configurations électroniques correspondant à $n_{max} = 5$ avec 4 électrons de valence :

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^2$ (les électrons de valence sont $5s^2 4d^2$) : cette configuration est celle d'un élément du bloc d , donc d'un élément de transition, ce n'est donc pas l'étain (il s'agit du zirconium, $Z = 40$) ;

$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$ (les électrons de valence sont $5s^2 5p^2$) : cette configuration correspond bien à l'étain. En comptant les électrons de cette configuration, on déduit :

L'étain a pour numéro atomique $Z = 50$.

9) Soit un échantillon d'I.T.O. de masse m .

On cherche la teneur massique en indium, c'est-à-dire, en notant la masse m_{In} d'indium dans cet échantillon :

$$w_{In} = \frac{m_{In}}{m}$$

La masse d'indium se calcule à partir de la quantité de matière d'indium n_{In} (qui est le double de la quantité $n_{In_2O_3}$ de In_2O_3 que contient l'échantillon) et de la masse molaire de l'indium M_{In} soit :

$$w_{In} = \frac{m_{In}}{m} = \frac{n_{In} M_{In}}{m} = \frac{2n_{In_2O_3} M_{In}}{m}$$

Or on connaît la teneur massique en In_2O_3 ; elle est de 90% d'après l'énoncé. Ce qui signifie que la masse $m_{In_2O_3}$ dans l'échantillon est telle que :

$$w_{In_2O_3} = 0,90 = \frac{m_{In_2O_3}}{m}$$

On peut relier cette masse à la quantité $n_{In_2O_3}$ grâce à la masse molaire $M_{In_2O_3}$:

$$w_{In_2O_3} = 0,90 = \frac{m_{In_2O_3}}{m} = \frac{n_{In_2O_3} M_{In_2O_3}}{m}$$

En divisant les deux fractions massiques, on obtient finalement :

$$\frac{w_{In}}{w_{In_2O_3}} = \frac{2M_{In}}{M_{In_2O_3}}$$

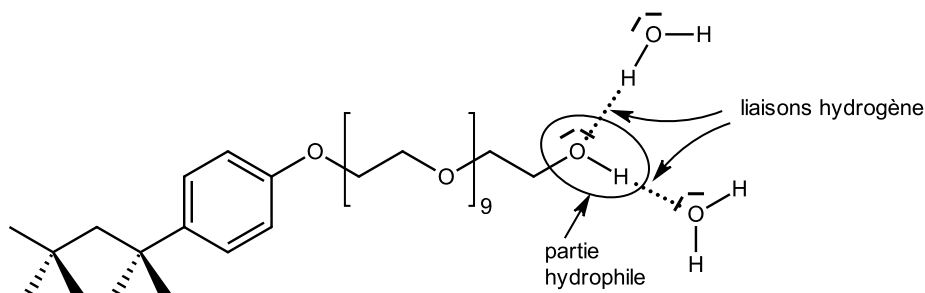
Finalement :

$$w_{In} = 2w_{In_2O_3} \frac{M_{In}}{M_{In_2O_3}} = 0,744 \text{ (74,4\%)}$$

II) Tensioactifs et détergence

Têtes hydrophiles

1) Une partie de molécule est dite hydrophile si elle est à la fois protogène (donneuse de liaison hydrogène) et protophile (acceptrice de liaison hydrogène) sur deux atomes contigus. Ici, seul l'atome d'hydrogène lié à l'oxygène terminal de la chaîne latérale du triton X-100 est capable de former des liaisons hydrogène. C'est donc **le groupe OH terminal** qui est la partie hydrophile. On schématise les liaisons hydrogène que cette partie peut former avec l'eau :



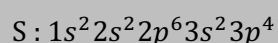
2) L'eau est **polaire** ($\mu \approx 1,8 \text{ D}$) : elle solvate ainsi bien les ions par interactions ion/dipôle. Les ions ainsi solvatés en phase aqueuse sont souvent notés avec l'indice (aq), par exemple $\text{Na}_{(\text{aq})}^+$.

De plus, l'eau possède une **permittivité relative élevée** ($\epsilon \approx 80$) : les ions sont ainsi très facilement dissociés les uns des autres car la force de Coulomb entre les ions est très fortement atténuée dans ce solvant (d'un facteur ϵ par rapport au vide).

Ainsi, les solides ioniques se dissolvent dans l'eau avec séparation et solvation des ions qui les constituent, ce que l'on symbolise par la réaction d'équation :



3) a) On sait que l'oxygène est situé en période 2 et colonne 16 de la classification, donc que sa configuration électronique est : $1s^2 2s^2 2p^4$. Le soufre étant situé juste en-dessous dans la même colonne, sa configuration électronique se termine en p^4 et sa période, donc son nombre quantique principal maximal, est $n_{\text{max}} = 3$. On applique alors la règle de Klechkowski pour trouver :



b) Les électrons de valence sont ceux des OA de $n_{\text{max}} = 3$, ici les électrons de $3s^2 3p^4$ (toutes les OA de nombre quantique principal inférieur étant complètes).

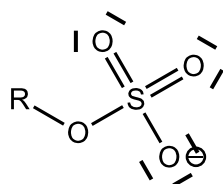
Le soufre a 6 électrons de valence.

c) Les électrons célibataires ne peuvent se trouver que dans des OA incomplètes, sinon ils sont appariés. Seules les OA $3p$ du soufre sont incomplètes. On applique alors la **règle de Hund**, qui stipule que l'état fondamental est obtenu en remplissant les OA de même énergie d'abord à spins parallèles (même valeur de m_s dans des OA différentes), avant d'apparier les électrons. Dans le cas du soufre, ceci peut se schématiser par :

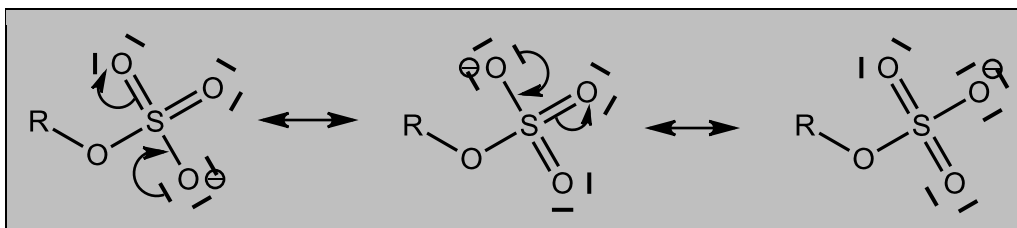


Le soufre possède 2 électrons célibataires

4) En complétant la structure de l'énoncé avec les doublets non liants nécessaires, on obtient :



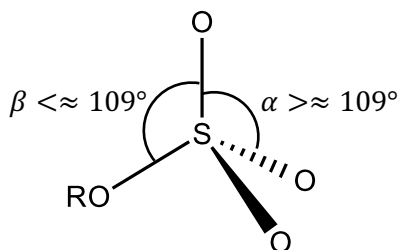
Cependant, cette structure laisserait supposer qu'il existe des liaisons de nature différente entre l'atome de soufre et les trois atomes d'oxygène périphériques : deux liaisons doubles et une simple. Or ceci est contredit par l'expérience, puisqu'on signale que les trois liaisons sont rigoureusement de même longueur. On peut traduire l'équivalence de ces trois liaisons en complétant la structure précédente par deux autres **formules mésomères**, l'ion dodécylsulfate étant en réalité l'hybride de ces trois formules mésomères :



5) D'après la question précédente, l'atome de soufre est lié à quatre atomes d'oxygène et ne porte pas de doublet non liant. Le type VSEPR est donc **AX₄**. La géométrie dérive donc du tétraèdre régulier, avec des angles voisins de 109°.

Cependant, les liaisons S-O ne sont pas toutes équivalentes : l'une des liaisons est une vraie liaison simple (entre S et le groupe OR) ; les trois autres liaisons sont parfaitement équivalentes, hybrides entre une liaison simple et une liaison double, donc plus courtes et de caractère plus répulsif que la liaison simple.

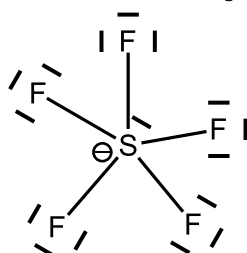
La VSEPR prévoit donc une **géométrie tétraédrique**, avec deux types d'angles : mesurant quelques degrés de plus que 109° entre les liaisons S-O terminales et quelques degrés de moins que 109° entre S-O terminales et S-OR.



La longueur de liaison S-O avec le groupe OR doit être **voisine de 148 pm**, qui est la longueur d'une liaison simple S-O d'après les données.

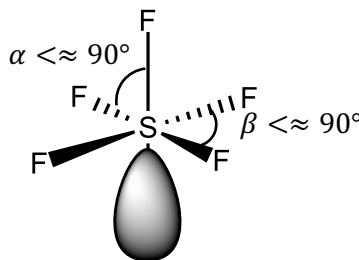
Les trois liaisons S-O avec les atomes d'oxygène terminaux ont la même longueur, qui doit être **comprise entre 142 et 148 pm**, ces liaisons étant hybrides entre liaison simple et liaison double.

6) On écrit tout d'abord la structure de Lewis de l'ion SF₅⁻ :



L'atome de soufre est lié à cinq atomes de fluor et porte un doublet non liant, le type VSEPR est donc **AX₅E₁**. Cette structure dérive du polyèdre de coordination à 6 directions, c'est-à-dire l'octaèdre régulier. Comme l'une des directions est occupée par un doublet non liant, la géométrie est une

pyramide à base carrée. Les angles \widehat{FSF} mesurent un peu moins de 90° en raison du caractère plus répulsif du doublet non liant :



Queues lipophiles

7) On sait que les liaisons carbone-carbone et carbone-hydrogène sont a priori très peu polarisées. Les matières grasses (MG) et les queues lipophiles (QL) des tensioactifs possèdent toutes de longues chaînes carbonées. Elles s'associeront donc par des **forces de Van der Waals de type London**, similaires entre MG/MG, QL/QL et MG/QL.

On peut également remarquer que les queues lipophiles, comme les matières grasses, possèdent quelques liaisons C-O, donc une certaine polarité, mais là aussi du même type, donc des forces de Van der Waals de type Keesom et Debye peuvent également contribuer aux interactions entre les molécules.

8) Les molécules de matières grasses n'ont aucun atome d'hydrogène suffisamment polarisé pour donner des liaisons hydrogène. Elles ne sont pas protogènes. Ainsi, les molécules d'eau, fortement liées entre elles par liaisons hydrogène, incorporent très difficilement ces molécules.

Formation de micelles

9) La stabilité des micelles s'explique par deux facteurs :

- à l'intérieur de la micelle, les queues lipophiles se retrouvent liées les unes aux autres par des interactions de van der Waals, de type London notamment, très favorables entre les longues chaînes carbonées ;
- les têtes hydrophiles se retrouvent regroupées à la surface de la micelle, où elles forment des interactions très favorables de type ion/dipôle avec l'eau dans laquelle la micelle est dissoute.

10) Les matières grasses sont particulièrement peu solubles dans l'eau en raison du caractère hydrophobe que l'on a évoqué à la question 8. Il est donc très difficile de « dégraisser » une surface, un textile, ses mains... en utilisant uniquement de l'eau.

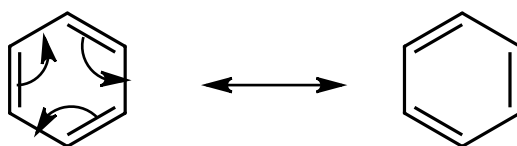
En ajoutant du savon ou un autre détergent, qui contient des tensioactifs tels que ceux décrits dans cet énoncé, il se forme des micelles. Les matières grasses lipophiles/hydrophobes ont beaucoup d'affinité pour les queues lipophiles des tensioactifs. **Elles se retrouvent donc dissoutes à l'intérieur des micelles**, celles-ci étant elles-mêmes dissoutes dans l'eau en raison des têtes hydrophiles.

Les détergents permettent ainsi de se débarrasser des matières grasses en les entraînant dans l'eau de lavage par l'intermédiaire des micelles.

III) Propriétés électroniques de molécules cycliques

1) Dichlorobenzènes

a) Les **liaisons doubles sont conjuguées** dans les cycles de ces trois molécules, qui sont des dérivés substitués du **benzène**, le représentant principal de la famille des hydrocarbures aromatiques. On le montre en écrivant les formules mésomères du benzène :



formules mésomères du benzène

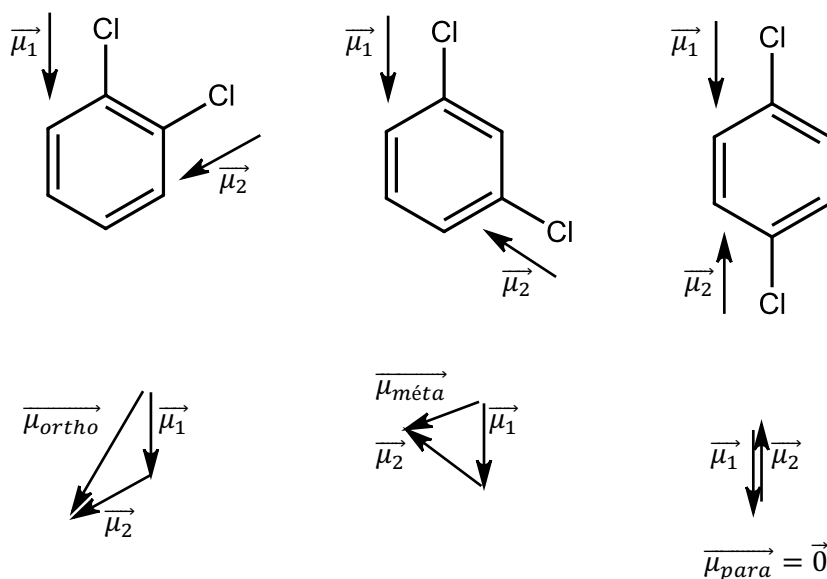
Dans le benzène, les six liaisons C-C ont *exactement* la même longueur, le benzène étant l'hybride des deux formules mésomères ci-dessus, où tous les atomes de carbone ont un rôle équivalent.

Dans les isomères ortho, para et méta du dichlorobenzène, cette conjugaison se produit comme dans le benzène. La présence des atomes de chlore sur certaines positions lève l'équivalence stricte des atomes de carbone qu'on avait dans le benzène, mais cet effet est tout à fait mineur. Les liaisons C-C sont *quasiment* de même longueur.

b) Le chlore est nettement plus électronégatif que le carbone : chaque liaison C-Cl est donc polarisée et on peut lui attribuer un vecteur moment dipolaire de liaison $\vec{\mu}_i$ dirigé du pôle négatif, le chlore, vers le pôle positif, le carbone.

On peut négliger les moments dipolaires des liaisons C-C et C-H car H et C ont des électronégativités très proches.

Chacun des trois isomères du dichlorobenzène possède deux liaisons C-Cl. Le moment dipolaire de chaque molécule est la **somme des vecteurs moment dipolaire de ces deux liaisons**. On représente donc graphiquement ces trois sommes vectorielles pour pouvoir comparer la norme des moments dipolaires résultants :

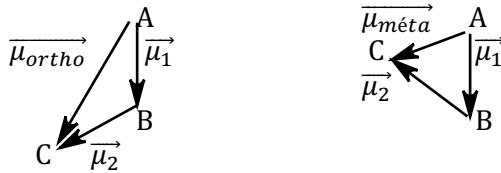


La molécule para est parfaitement symétrique (même si on ne néglige pas les moments dipolaires des liaisons C-H, ils s'annulent deux à deux) : elle est donc apolaire.

On voit sur les schémas que $\|\vec{\mu}_{ortho}\| > \|\vec{\mu}_{méta}\|$: la valeur 2,56 D est donc à attribuer au moment dipolaire de l'isomère ortho et la valeur 1,48 D à celui de l'isomère para.

$\begin{aligned} \mu_{ortho} &= 2,56 \text{ D} \\ \mu_{méta} &= 1,48 \text{ D} \\ \mu_{para} &= 0 \end{aligned}$
--

c) Les liaisons C-Cl étant disposées sur un hexagone régulier, on en déduit les angles que font les vecteurs $\vec{\mu}_1$ et $\vec{\mu}_2$ (vecteurs ayant tous les deux la même norme, μ_{C-Cl} , qui est la valeur que l'on recherche).



Pour l'isomère *ortho*, le triangle ABC est isocèle en B, avec un angle mesurant 120° . Les angles en A et C mesurent donc 30° et on a :

$$\mu_{ortho} = 2\mu_{CCl} \cos 30^\circ = 2\mu_{CCl} \left(\frac{\sqrt{3}}{2} \right) = \sqrt{3} \cdot \mu_{CCl}$$

On peut donc en déduire :

$$\mu_{CCl} = \frac{\mu_{ortho}}{\sqrt{3}} \approx \frac{2,56 \text{ D}}{1,73}$$

Pour l'isomère *méta*, le triangle ABC est isocèle en B, avec un angle mesurant 60° . Les angles en A et C mesurent donc aussi 60° , ce qui montre que le triangle est équilatéral. On a donc directement :

$$\mu_{CCl} = \mu_{méta} = 1,48 \text{ D}$$

Ces deux résultats sont cohérents, puisque $\frac{2,56}{1,73} \approx 1,48$.

La liaison C-Cl a un moment dipolaire $\mu_{CCl} = 1,48 \text{ D}$.

2) Polarité de composés fluorés

a) Le carbone et le fluor sont deux éléments de la **deuxième période** de la classification périodique. Le carbone a un numéro atomique $Z_C = 6$, une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^2$ et est donc situé en **colonne n°14** ; le fluor a pour numéro atomique $Z_F = 9$, une configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^5$ et est situé en **colonne n°17** (c'est un halogène).

Comme l'électronégativité augmente de gauche à droite dans une ligne de la classification, on en déduit :

Le fluor est plus électronégatif que le carbone.

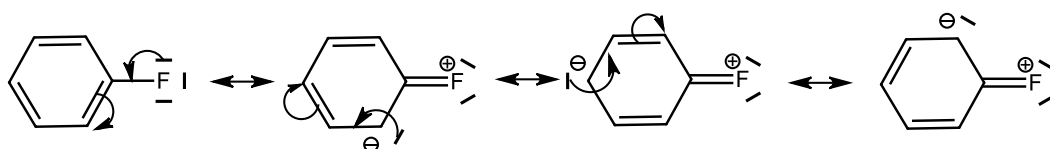
Interprétation :

On rappelle que les électrons de valence d'un atome ressentent l'attraction du noyau, mais que celle-ci est atténuée par l'effet d'écran des électrons de cœur notamment. Tout se passe comme si les électrons de valence ressentaient l'attraction d'un noyau de numéro atomique effectif $Z^* = Z - \sigma$ (numéro atomique – effet d'écran).

Pour C et F, les électrons de cœur sont les mêmes (électrons $1s^2$), donc les constantes d'écran σ similaires. Or $Z_F > Z_C$, donc $Z_F^* > Z_C^*$: les électrons en périphérie d'un atome de fluor ressentent une attraction nucléaire beaucoup plus forte que pour un atome de carbone, d'où la plus grande électronégativité du fluor.

b) Dans le fluoroéthane, l'atome de fluor porte trois doublets non liants non délocalisables. La liaison C-F est très polarisée en raison de la différence d'électronégativité entre C et F, d'où le moment dipolaire élevée de la molécule, $\mu_1 = 1,92 \text{ D}$.

Pour le fluorobenzène, le moment dipolaire est plus faible ($\mu_2 = 1,57 \text{ D}$). Ceci est dû au fait que les doublets non liants du fluor sont **conjugués** avec les liaisons pi du cycle, ce que l'on montre dans les formules mésomères suivantes :

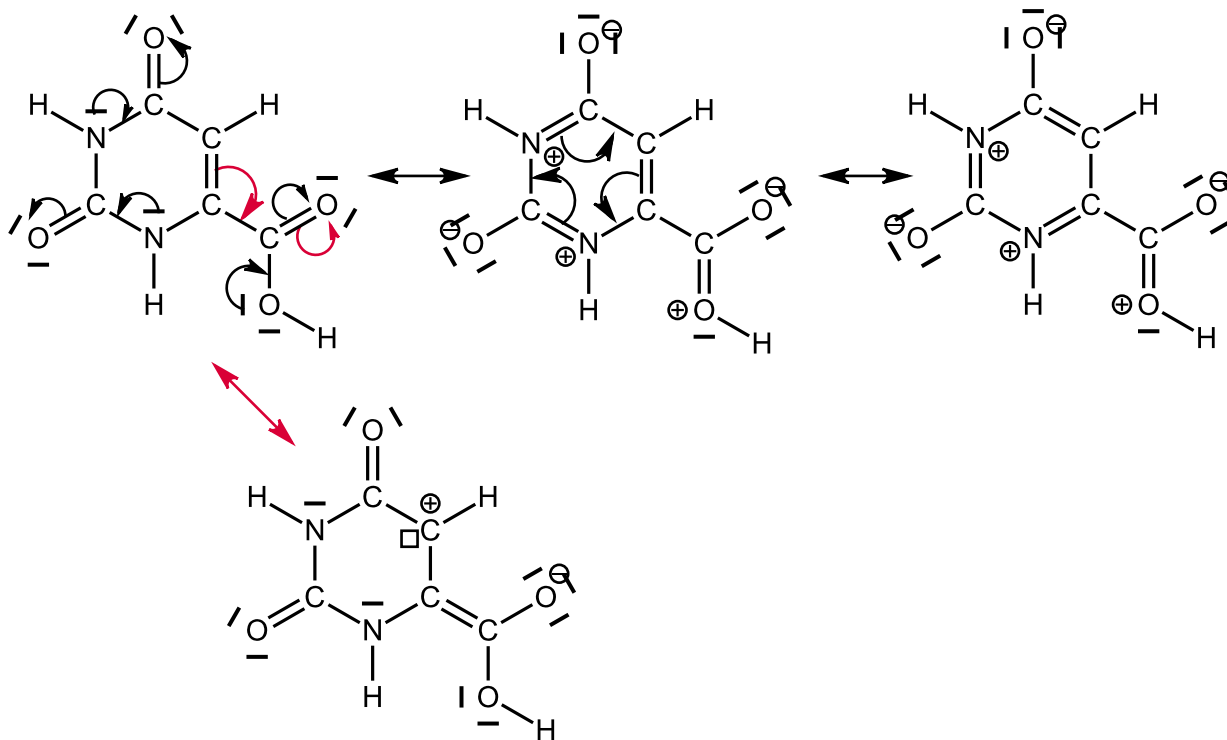


La première écriture est beaucoup plus représentative de la molécule et l'atome de fluor est bien polarisé négativement dans le fluorobenzène. Cependant, les trois autres formules mésomères ont aussi une petite contribution à la description : or elles font apparaître une charge positive sur le fluor. Ceci rend compte de l'**effet mésomère donneur** du fluor vis-à-vis du cycle, qui atténue le moment dipolaire de la liaison C-F.

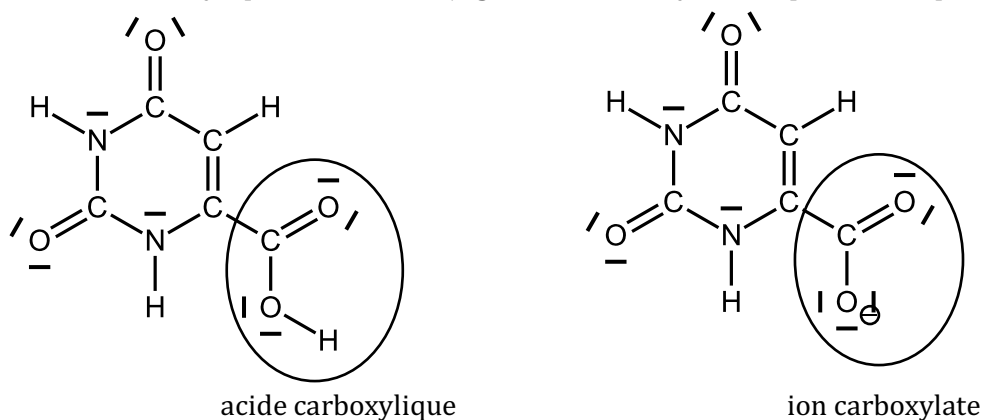
3) L'acide orotique

a) Les doublets pi des liaisons doubles et les doublets non liants portés par les atomes d'azote et l'atome d'oxygène du groupe OH sont tous conjugués entre eux. On peut en rendre compte en écrivant de nombreuses formules mésomères.

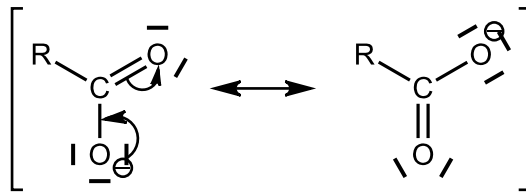
Comme on veut ici montrer que toutes les liaisons ont un caractère intermédiaire entre liaison simple et liaison double, il faut écrire des formules mésomères où chaque liaison peut apparaître tantôt double, tantôt simple, par exemple :



b) On passe de l'acide carboxylique à sa base conjuguée, ion carboxylate, en perdant un proton H^+ :



c) Les deux liaisons C-O sont a priori de même longueur dans le groupe carboxylate, puisqu'on peut écrire deux formules mésomères équivalentes :



Dans le cas de l'acide orotique, qui est une molécule plane en raison de son grand système pi conjugué, les deux atomes d'oxygène du groupe carboxylate n'ont pas exactement le même environnement : l'un est plus près d'un atome d'azote du cycle, d'autre d'un atome de carbone. C'est pourquoi les deux liaisons C-O ne peuvent être rigoureusement équivalentes. Mais cet effet est mineur et les deux longueurs de liaisons sont très proches.

