

Chapitre 2S

Problème N° 1 : Régulation d'un climatiseur

Corrigé proposé par J. Roussel

Compléments de réponse pour la question 1) :

Il est primordial de travailler avec les relations littérales, avant de passer à l'application numérique. Vous perdrez systématiquement des points en DS si vous omettez la relation littérale.

Ensuite, dans ce genre de questions où vous déterminez des paramètres du modèle, il est nécessaire d'être soigneux dans les applications numériques réalisées. En particulier, il faut éviter de recourir à des arrondis pour ne pas fausser la valeur calculée, qui sera réutilisée tout au long de l'exercice. En l'occurrence, il fallait utiliser la valeur exacte de α pour en déduire R_0 .

1. Exprimons les résistances aux deux températures T_1 et T_2 :

$$R_1 = R_0 e^{\alpha/T_1} \quad \text{et} \quad R_2 = R_0 e^{\alpha/T_2}$$

En effectuant le rapport de ces deux relations puis en calculant le logarithme, on trouve

$$\alpha = \ln\left(\frac{R_1}{R_2}\right) \frac{T_1 T_2}{T_2 - T_1} = 6,9 \cdot 10^3 \text{ K} \quad \text{et} \quad R_0 = R_1 e^{-\alpha/T_1} = 53 \cdot 10^{-9} \Omega$$

2. L'application numérique donne $R(293 \text{ K}) = 892 \Omega$.
3. Il s'agit d'un diviseur de tension. La formule du diviseur donne

$$U_K = \frac{R_K}{R_K + R(T)} E \quad \text{soit} \quad E = 22,3 \text{ V}$$

2,25 V correspond au milieu de l'intervalle [1,5 V ; 3,0 V], c'est-à-dire la tension moyenne lorsque la température de la pièce est parfaitement régulée. Ainsi, la température de consigne est de 293 K.

Compléments de réponse pour la question 4) :

Isolons $R(T)$ dans la relation caractéristique du pont diviseur de tension trouvée à la question 3) :

$$U_k = \frac{R_k}{R_k + R(T)} E \Leftrightarrow U_k (R_k + R(T)) = R_k E \Leftrightarrow U_k R(T) = R_k (E - U_k) \Leftrightarrow R(T) = R_k \left(\frac{E}{U_k} - 1 \right)$$

De la relation caractéristique de la résistance CTN, il vient :

$$R(T) = R_0 e^{\frac{\alpha}{T}} \Leftrightarrow e^{\frac{\alpha}{T}} = \frac{R(T)}{R_0} \Leftrightarrow \frac{\alpha}{T} = \ln\left(\frac{R(T)}{R_0}\right) \Leftrightarrow T = \frac{\alpha}{\ln\left(\frac{R(T)}{R_0}\right)}$$

4. La même formule permet d'obtenir la valeur de R , donc celle de T . On obtient

- pour $U_K = 1,5 \text{ V}$, $R = 1387 \Omega$ d'où $T = 288 \text{ K} = 15^\circ \text{C}$;
- pour $U_K = 3 \text{ V}$, $R = 643 \Omega$ d'où $T = 297 \text{ K} = 24^\circ \text{C}$.

Lorsque T descend en dessous de 15°C , la climatisation s'arrête et la température augmente. Lorsque T passe au dessus de 24°C , la climatisation se met en marche et la température descend. Par conséquent, la température du local subit des fluctuations de 9°C .

Compléments pour la réponse à la question 5) :

L'association du générateur de tension E en série avec le résistor $R(T)$ est équivalente à un générateur de courant de courant électromoteur $I_0 = \frac{E}{R(T)}$ en dérivation d'une résistance $R(T)$. [Passage du premier au second schéma]

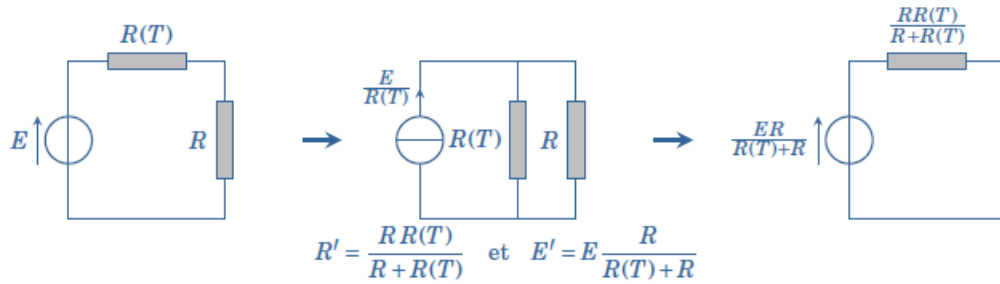
L'association des deux résistances $R(T)$ et R en dérivation donne le résistor équivalent : $\frac{1}{R'} = \frac{1}{R(T)} + \frac{1}{R} \Leftrightarrow R' = \left(\frac{1}{R(T)} + \frac{1}{R} \right)^{-1} = \frac{RR(T)}{R+R(T)}$.

Finalement, le générateur de courant $I_0 = \frac{E}{R(T)}$ en dérivation de R' est équivalent à un générateur de tension de force électromotrice E' en série avec une résistance R' :

Nom et prénom de l'élève :

$$E' = R'I_0 = \frac{RR(T)}{R + R(T)} \frac{E}{R(T)} = \frac{RE}{R + R(T)}, \text{ soit } \boxed{E' = \frac{RE}{R + R(T)}} \text{ et } \boxed{R' = \frac{RR(T)}{R + R(T)}}$$

5. Utilisons l'équivalence Thévenin-Norton pour transformer le dipôle $(E, R(T))$ par une source de courant puis associons les deux résistances en parallèle. Enfin, transformons la source de courant par une source de tension. Schématiquement, cela donne



6. La loi d'Ohm donne $U_K = R_K I_C$ soit $I_C = 22,5 \text{ mA}$. On en déduit, d'après la caractéristique du transistor, $I_B = I_C / \beta = 225 \mu\text{A}$. Enfin, l'additivité des tensions dans la maille de gauche du montage (b) s'écrit

$$-E' + R'I_B + U_{BE} = 0 \quad (5.2)$$

À la température de 293 K, $R(T) = 892 \Omega$. L'équation précédente s'écrit

$$-E \frac{R}{R(T) + R} + \frac{RR(T)}{R + R(T)} I_B + U_{BE} = 0 \quad \text{soit} \quad \frac{R}{R(T) + R} = \frac{U_{BE}}{E - R(T)I_B} = 0,05$$

On en tire $R = 48 \Omega$.

7. Dorénavant, on connaît R et l'on cherche $R(T)$. La loi (5.2) aboutit à

$$R(T) = \frac{R(E - U_{BE})}{RI_B + U_{BE}}$$

avec $I_B = I_C / \beta = U_K / (R_K \beta)$.

- Pour $U_K = 1,5 \text{ V}$: $I_C = 15 \text{ mA}$, $I_B = 150 \mu\text{A}$ et $R(T) = 901 \Omega$. On en tire de la caractéristique du capteur thermique $T_{(1,5\text{V})} = 292,9 \text{ K}$.
- Pour $U_K = 3 \text{ V}$: $I_C = 30 \text{ mA}$, $I_B = 300 \mu\text{A}$ et $R(T) = 891 \Omega$. On en tire de la caractéristique du capteur thermique $T_{(3\text{V})} = 293 \text{ K}$.

La régulation est beaucoup plus efficace puisque la température du local subit des fluctuations de $0,1^\circ \text{C}$ seulement.

Remarque : on peut faire un calcul variationnel plus précis : en différenciant les loi (5.2) et (5.1), on trouve

$$dT = \frac{RT^2 dI_B}{\alpha(RI_B + U_{BE})} \simeq \frac{RT^2 dI_B}{\alpha U_{BE}}$$

En prenant $dI_B = 150 \mu\text{A}$, on trouve $dT = 0,15^\circ \text{C}$.

Chapitres 1Ci et 1Cii

Problème N° 2 : Le soufre et les composés soufrés

Étude particulière du soufre : élément et corps simples

- 8) **Préciser** la différence que vous faites entre les concepts d'« élément chimique » et de « corps simple » évoqués dans les extraits de l'article Wikipédia reproduits ci-dessus.

Un élément chimique est caractérisé par une valeur de numéro atomique Z , qui désigne le nombre de protons dans le noyau. Tous les ions et les atomes possédant $Z = 16$ sont de l'élément chimique soufre.

A contrario, un corps atomique désigne une espèce chimique composée d'entités homonucléaires, c'est-à-dire uniquement constituée d'atomes (ou d'ions) issus du même élément chimique.

9)

- a. **Établir** la configuration électronique à l'état fondamental d'un atome de soufre.

La configuration électronique à l'état fondamental d'un atome de soufre est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$.

- b. La **représenter** sous la forme d'un diagramme d'énergie électronique, sur lequel apparaîtront les différentes orbitales atomiques impliquées dans la configuration étudiée. Aucune importance n'est accordée aux valeurs des écarts d'énergie entre orbitales : seul le classement énergétique des orbitales et leur remplissage seront pris en compte dans la notation.

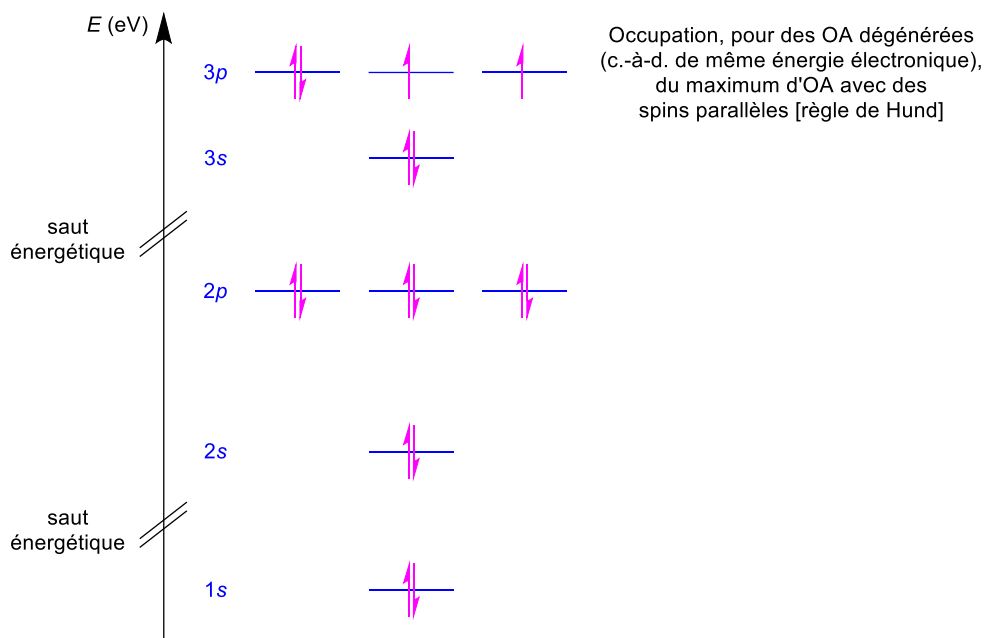


Diagramme d'énergie électronique des OA du soufre, permettant de visualiser la configuration électronique fondamentale d'un atome de soufre

- c. **Préciser** alors si le soufre comporte des électrons célibataires.

Un atome de soufre (comme un atome d'oxygène) comporte deux électrons célibataires (situés dans la sous-couche 3p insaturée).

- d. **Définir** le concept d'électron de valence, puis les **identifier** dans la configuration électronique fondamentale d'un atome de soufre. **Prévoir** la formule de l'ion monoatomique formé spontanément à partir d'un atome de soufre.

Il est IMPÉRATIF de connaître la définition d'électron de valence par cœur !!!

Un électron de valence est un électron situé dans une sous-couche caractérisée la valeur de nombre quantique principal n maximal et / ou en cours de remplissage, dans la configuration électronique fondamentale de l'entité chimique considérée.

Ici : $n_{\max} = 3$ donc les électrons de valence sont dans les sous-couches 3s et 3p. Ils sont au nombre de six.

D'après la règle de l'octet, un atome de soufre va chercher à gagner deux électrons de valence, afin de s'entourer d'un octet d'électrons de valence sur sa couche externe. Il acquiert ainsi la structure électronique particulièrement stable du gaz noble de la 3^{ème} période, l'argon ($Z = 18$). Il va donc former spontanément l'ion monoatomique S^{2-} .

- e. **Déterminer** la position du soufre dans la classification périodique, c'est-à-dire ses numéros de période et de colonne, en justifiant votre réponse.

Pour déterminer la colonne de la classification à laquelle est positionné un élément chimique, ne pas passer directement par le nombre d'électrons de valence de l'atome, mais identifier sa position dans le bloc d'orbitales correspondant. Pour cela, repérer la sous-couche en cours de remplissage (ou, à défaut, la dernière sous-couche à avoir été saturée en électrons).

La configuration électronique fondamentale de valence d'un atome de soufre est : $3s^2 3p^4$.

On a $n_{\text{maxi}} = 3$, donc le soufre est situé sur la 3^{ème} période (3^{ème} ligne).

La sous-couche $3p$ est en cours de remplissage avec 4 électrons de valence, donc le soufre est situé dans la 4^{ème} période du bloc d'orbitales p . Il se situe donc à la $2 + 10 + 4 = 16^{\text{ème}}$ colonne de la classification, les blocs d'orbitales s et d se situant avant le bloc p .

10)

- a. **Rappeler** la définition de l'électronégativité χ . **Préciser** sa dimension.

L'électronégativité d'un atome d'un élément chimique est une grandeur adimensionnée, notée χ (khi), qui mesure la capacité d'un atome à attirer à lui les électrons de valence au sein d'une molécule.

- b. Les éléments chimiques magnésium (Mg), aluminium (Al), soufre (S) et argon (Ar) sont placés sur la même période de la classification périodique et furent cités par numéro atomique Z croissant. L'un d'eux n'a pas de valeur d'électronégativité de Pauling connue. **Préciser** lequel, en expliquant votre raisonnement. **Attribuer** les valeurs d'électronégativité de Pauling aux éléments chimiques restants : 1.31, 1.61 et 2.58.

L'électronégativité est une propriété potentielle qui ne caractérise pas l'atome isolé, mais l'atome soumis à l'influence de ses voisins au sein d'une entité chimique. Or, les gaz nobles ne participent pas à la formation de molécules, de part leur grande inertie chimique : ils sont stables sous forme monoatomique. Il n'y a donc pas de valeur d'électronégativité de Pauling pour le gaz noble argon.

Pour la seconde partie de la réponse, le rappel ciblé de cours est attendu, afin de rappeler l'ordre d'évolution de χ dans une période. Seulement ensuite pouvez-vous traiter le cas présenté, en montrant le lien avec le cours que vous venez d'énoncer. La justification est alors solide.

Au sein d'une période de la classification périodique, l'électronégativité χ augmente de la droite vers la gauche de la classification. Puisque Mg, Al et S sont rangés par Z croissant et sont dans la même période, il vient immédiatement :

$$\boxed{\chi(\text{Mg}) < \chi(\text{Al}) < \chi(\text{S})}$$

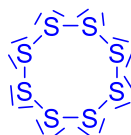
$$\boxed{1.31 \quad 1.61 \quad 2.58}$$

- 11) Le soufre est constitué d'entités chimiques moléculaires cycliques de formule S_8 , en forme de couronne.

- a. Après **avoir établi** le schéma de Lewis de S_8 , **justifier** la forme de cette structure en vous appuyant sur la méthode VSEPR, dont vous **rappellerez** en deux phrases maximum le concept. **Préciser** la mesure des angles mis en jeu au sein de la structure.

Établissons le schéma de Lewis de S_8 :

$$N_V = 4 + 12 = 16 \text{ donc } P_V = 8$$



On applique le modèle VSEPR autour d'un atome de S dans S_8 .

Cette méthode permet, à partir d'un schéma de Lewis, de déterminer la géométrie d'un atome central en considérant les n groupes d'atomes et les m doublets non liants (dnl) qui se trouvent autour de lui. La géométrie autour de l'atome sera alors telle que les répulsions électrostatiques entre ces $p = n + m$ objets ponctuels soit minimale, et donc telle que ces p objets soient les plus éloignés les uns des autres.

Nomenclature de Gillespie pour S : AX_2E_2

$p = n + m = 4 \rightarrow$ la figure de répulsion idéale est un tétraèdre régulier.

$m = 2 \rightarrow$ la géométrie sera coudée autour de S, avec un angle α inférieur à 109.5° , car les répulsions dnl – dnl sont plus importantes que les répulsions dnl – liaison simple.

Finalement, il est alors plausible que la géométrie de S_8 soit cyclique en forme de couronne, la géométrie autour de S correspondant à celle autour d'un des sommets de la couronne (cf. Figure 1).

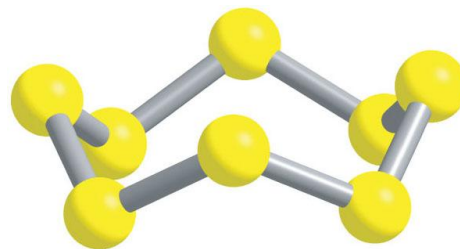


Figure 1 | Schéma de la forme couronne de S_8

<https://www.chemtube3d.com/s8/>

En pratique, les angles $\widehat{SSS}$ dans S_8 sont de 108° , inférieurs à 109.5° comme attendu dans le cas d'un tétraèdre régulier.

b. **Proposer** une explication à la faible solubilité du soufre dans l'eau pure.

L'explication de la faible solution du soufre dans l'eau pure s'explique par le fait que le corps simple du soufre, S_8 , est apolaire. On ne doit pas déduire le fait que S_8 soit apolaire car il peut soluble dans l'eau, puisque c'est ce fait qu'il faut ici étayer.

Soyez donc vigilant sur le sens de votre argumentation en fonction de ce que l'énoncé cherche à vous faire rationaliser.

S_8 est une entité chimique homonucléaire et n'est donc pas polaire, au contraire de l'eau qui est très polaire. L'eau est un solvant polaire avec de fortes interactions intermoléculaires par la formation de liaisons hydrogène ; elle va donc peu dissoudre le soufre.

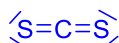
c. Le soufre est cependant très soluble dans le disulfure de carbone CS_2 . **Expliquer** pourquoi.

A priori, si le soufre est très soluble dans le disulfure de carbone CS_2 , c'est que ce dernier n'est pas polaire.

Prouvons-le. Établissons le schéma de Lewis de CS_2 .

$$N_V = 4 + 12 = 16 \text{ donc } P_V = 8$$

Atome central : C, car le plus électropositif



Géométrie autour de C : AX_2E_0 , donc avec $m = 0$, la géométrie autour de C est linéaire

Les moments dipolaires de liaison C=S se compensent, et donc le moment dipolaire global de la molécule est nul : elle est apolaire et est aprotique (ne peut pas former de liaison hydrogène, car il n'en possède pas).

Donc les interactions solvant / solvant seront de même nature que les interactions solvant / soluté, donc S_8 sera très soluble dans CS_2 .

Si l'électronégativité de C avait été fournie [$\chi(C) = 2.55$], on aurait pu observer que $\Delta\chi_{C-S} = 2.85 - 2.55 = 0.30 < 0.4$. La liaison C=S n'étant pas polarisée, la molécule CS_2 n'est pas polaire.

En l'absence de cette information, comme c'était le cas ici, il fallait montrer que CS_2 n'était pas polaire afin de pouvoir conclure en bonne et due forme.

Étude de quelques dérivés soufrés

Les dérivés oxygénés du soufre

Donnée : $Z(O) = 8$ [numéro atomique de l'oxygène] ; $4.8 \text{ D} = 1.602 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ [conversion d'unités pour le moment dipolaire μ]

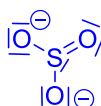
12) Les sulfites, de formule chimique SO_3^{2-} , sont les sels de l'hypothétique acide sulfureux H_2SO_3 . Possédant des propriétés antioxydantes et antibactériennes intéressantes, ils sont utilisés comme conservateurs dans l'industrie agroalimentaire.

a. Les trois liaisons S – O de l'anion sulfite sont de même longueur : 151 pm. **Interpréter** cet observation expérimentale, en justifiant votre réponse.

Établissons le schéma de Lewis de SO_3^{2-} .

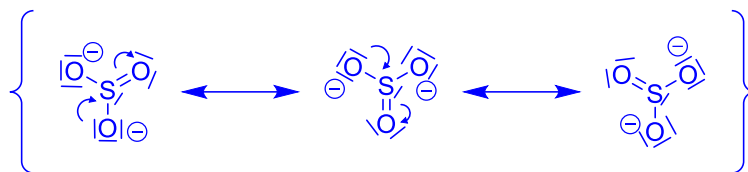
$$N_V = 24 - (-2) = 26 \text{ donc } P_V = 13$$

Atome central : S, car le plus électropositif



On a un système $n \sigma \pi$ qui s'étend sur l'ensemble de l'ion, par groupe de trois atomes : cet ion est donc mieux décrit par plusieurs schémas de Lewis, qui rendent compte de la délocalisation électronique sur le système conjugué.

Avec la théorie de la liaison délocalisée, il vient :



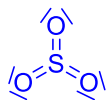
Chaque liaison $S - O$ de SO_3^{2-} présente un caractère intermédiaire entre une liaison simple (à 2/3) et une liaison double (à 1/3) sur l'ensemble des formes mésomères représentant correctement l'ion. Elles ont toutes la même longueur.

- b. **Prévoir** si l'énergie de liaison d'une liaison $S - O$ de l'anion sulfite SO_3^{2-} est plus ou moins élevée que celle d'une $S - O$ du trioxyde de soufre SO_3 . **Justifier**.

Établissons le schéma de Lewis de SO_3 .

$$N_V = 24 \text{ donc } P_V = 12$$

Atome central : S, car le plus électropositif



Chaque liaison $S - O$ de SO_3 est donc une liaison double.

Comme une liaison double est plus forte qu'une liaison simple, il vient :

$$E_l(S = O) > E_l(S - O \text{ dans } SO_3) > E_l(S - O \text{ dans } SO_3^{2-}) > E_l(S - O)$$

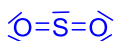
- 13) Le dioxyde de soufre SO_2 est un gaz incolore, dense et toxique, dont l'inhalation est fortement irritante. Il est libéré dans l'atmosphère terrestre par les volcans. Également produit par de nombreux procédés industriels, il est soumis à des traitements chimiques, pour en limiter les rejets dans l'atmosphère.

- a. **Proposer** une structure de Lewis pour SO_2 .

Établissons le schéma de Lewis de SO_2 .

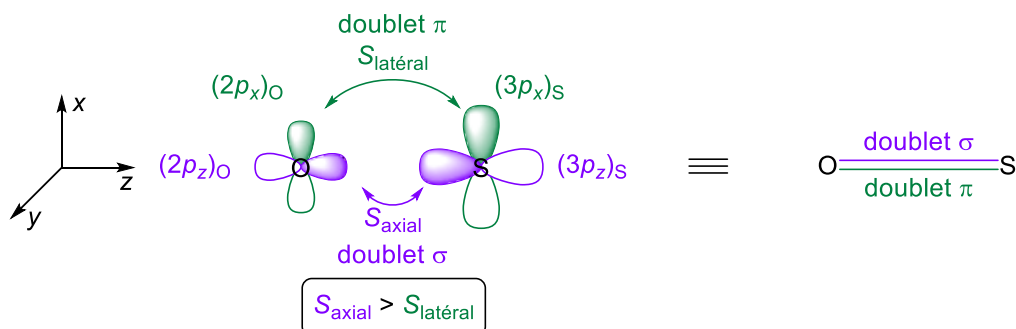
$$N_V = 18 \text{ donc } P_V = 9$$

Atome central : S, car le plus électropositif



- b. **Représenter** une liaison $S - O$ de la molécule de SO_2 à l'aide du modèle de la liaison quantique. **Indiquer** la nature des recouvrement entre les orbitales atomiques mises en jeu, puis **nommer** le(s) doublet(s) de cette liaison $S - O$.

Représentons une liaison double $S=O$ de SO_2 à l'aide du modèle de la liaison quantique :



Une liaison double est ainsi composée de deux doublets : un doublet σ issu du recouvrement S axial d'orbitales p_z (et/ou s) centrées sur chacun des atomes, ainsi que d'un doublet π issu du recouvrement S latéral d'orbitales p_x centrées sur chacun des atomes (ou d'orbitales p_y centrées sur chacun des atomes).

Puisque $S_{axial} > S_{latéral}$, il vient qu'une liaison σ est plus forte qu'une liaison π .

La taille relative des orbitales n'est pas un élément attendu d'un tel schéma en devoir.

Il s'explique ici par deux effets, qui vont tous dans le sens d'orbitales externes moins diffuses sur O que S :

- La plus forte électronégativité de O, qui provoque une contraction du nuage électronique de valence sur O par rapport à celui de S (pour un même nombre d'électrons de valence)
- Le fait que la couche externe soit repérée par $n = 3$ pour S par rapport à $n = 2$ pour O, entraînant une plus grande diffusivité des orbitales. Pour tracer une courbe d'isodensité délimitant un volume V est tel que $P = \iiint_V |\psi|^2 d^3V = 0.95$ par exemple, il faut s'éloigner davantage du noyau, pour un même atome, pour une OA $2p$ que pour une OA $3p$.

c. **Déterminer sa géométrie et la représenter** en projection de Cram.

Appliquons le modèle de Gillespie autour de S.

Nomenclature de Gillespie : AX_2E_1

$p = n + m = 3 \rightarrow$ la figure de répulsion idéale est un triangle équilatéral.

$m = 1 \rightarrow$ la géométrie sera coudée autour de S, avec un angle α inférieur à 120° , car les répulsions dnl – liaison double sont plus importantes que les répulsions liaison double – liaison double.

Représentation de Cram :



En pratique, l'angle $\widehat{OSO}$ est de 119° .

- d. On donne pour la molécule de SO_2 : $l(S-O) = 143.1 \text{ pm}$ [longueur de liaison] ; $\mu_{\text{global}} = 1.633 \text{ D}$ [norme du moment dipolaire global de la molécule]. On donne également : $4.8 \text{ D} = 1.602 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}$ [conversion debye – coulomb mètre pour la norme du moment dipolaire] ; $1 \text{ eV} = 1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$ [charge élémentaire]. **Déterminer les charges partielles portées par chacun des atomes impliqués dans la molécule, ainsi que le pourcentage d'ionicité d'une liaison $S-O$ dans cette molécule dans le cadre du modèle de la liaison ionique. Représenter le moment dipolaire $\vec{\mu}_{\text{global}}$ sur une projection de Cram de SO_2 reflétant sa géométrie.**

Dans l'approximation de la somme des moments dipolaires, il vient :

$\vec{\mu}_{\text{global}}(SO_2) = \vec{\mu}_l(SO^1) + \vec{\mu}_l(SO^2)$ en notant O^1 et O^2 les deux atomes d'oxygène de SO_2

Puisque les deux liaisons $S=O$ sont identiques, il vient : $\mu_l(SO) = \mu_l(SO^1) = \mu_l(SO^2)$

$$\vec{\mu}_{\text{global}}^2(SO_2) = (\vec{\mu}_l(SO^1) + \vec{\mu}_l(SO^2))^2 \Leftrightarrow \mu_{\text{global}}^2(SO_2) = \mu_l^2(SO^1) + \mu_l^2(SO^2) + 2\vec{\mu}_l(SO^1) \cdot \vec{\mu}_l(SO^2)$$

$$\Leftrightarrow \mu_{\text{global}}^2(SO_2) = 2\mu_l^2(SO) + 2\mu_l^2(SO) \cos \alpha \Leftrightarrow \mu_{\text{global}}^2(SO_2) = 2\mu_l^2(SO)[1 + \cos \alpha] \Leftrightarrow \mu_l(SO) = \frac{\mu_{\text{global}}(SO_2)}{\sqrt{2(1 + \cos \alpha)}}$$

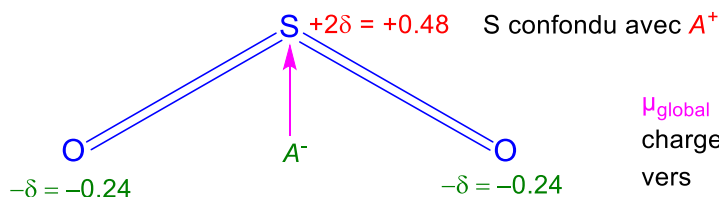
avec $\alpha = (SO^1, SO^2)$ l'angle non orienté entre les liaisons SO^1 et SO^2 dans SO_2 (de mesure principale comprise entre 0 rad et $\pi \text{ rad}$).

$$\text{A.N. : } \mu_l(SO) = \frac{1.633 \text{ D}}{\sqrt{2(1 + \cos 120^\circ)}} = \boxed{1.633 \text{ D}}$$

Par définition de la charge partielle δ , il vient : $\mu_l(SO) = \delta e l \Leftrightarrow \delta = \frac{\mu_l(SO)}{e l}$

$$\text{A.N. : } \delta = \frac{1.633 \text{ D} \times \frac{1.602 \times 10^{-29} \text{ C} \cdot \text{m}}{4.8 \text{ D}}}{(1.60 \times 10^{-29} \text{ C}) \times (143.1 \times 10^{-12} \text{ m})} = \boxed{0.238}$$

Finalement sur la représentation de Cram de la molécule, il vient :



μ_{global} : du barycentre des charges partielles négatives A^- vers le barycentre des charges partielles positives A^+

Chalcogènes et hydrogène

14)

- a. On rappelle : $Z(\text{S}) = 16$ [numéro atomique du soufre] ; le soufre est le deuxième membre de la famille des chalcogènes (cf. extrait d'article wikipédia fourni en début d'énoncé). **Donner** les numéros atomiques Z des troisième et quatrième éléments chimiques de cette famille chimique, que sont respectivement le sélénium (Se) et le tellure (Te). **Justifier**.

La quatrième période comporte dix-huit éléments chimiques, comportant des éléments placés dans les blocs d'orbitales s (remplissage des OA $4s$ selon le principe d'*Aufbau*), d (remplissage des OA $3d$) et p (remplissage des OA $4p$). Le raisonnement est analogue pour la cinquième, qui comporte également dix-huit éléments chimiques.

Ainsi :

- Pour le sélénium (Se) situé sur la 4^{ième} période : $Z(\text{Se}) = Z(\text{S}) + 18 = 34$
- Pour le tellure (Te) situé sur la 5^{ième} période : $Z(\text{Te}) = Z(\text{S}) + 2 \times 18 = 52$

- b. **Prévoir** lequel de ces trois membres de la famille chimique des chalcogènes sera le plus volumineux. En **déduire** lequel sera le plus polarisable.

Au sein d'une colonne de la classification, le rayon atomique augmente du haut vers le bas de la classification. Par conséquent, puisque ces trois éléments chimiques sont des chalcogènes : $r_{\text{at}}(\text{S}) < r_{\text{at}}(\text{Se}) < r_{\text{at}}(\text{Te})$.

Or, plus un atome est volumineux, plus il est polarisable. Donc le tellure sera plus polarisable que le sélénium, lui-même plus polarisable que le soufre.

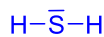
Tableau 1 | Point de fusion de composés formés entre l'hydrogène et des chalcogènes

Molécule	H ₂ O	H ₂ S	H ₂ Se	H ₂ Te
Point d'ébullition (°C)	100	-62	-50	-2

15)

- a. **Déterminer** la géométrie de la molécule de H₂S.

Schéma de Lewis de H₂S établi par analogie avec celui de l'eau H₂O :



Analysons la géométrie autour de S avec la méthode VSEPR.

Nomenclature de Gillespie : AX_2E_2

$p = n + m = 4 \rightarrow$ la figure de répulsion idéale est un tétraèdre régulier.

$m = 2 \rightarrow$ la géométrie sera coudée autour de S, avec un angle α inférieur à 109.5°, car les répulsions dnl – dnl sont plus importantes que les répulsions liaison simple – liaison simple.

- b. À l'aide des documents 1 et 2 et sachant que l'oxygène (O) est le premier membre de la famille chimique des chalcogènes, **justifier** l'évolution des températures d'ébullition des molécules présentées dans le Tableau 1.

Il y a une forte baisse d'électronégativité entre O et S : ainsi, les liaisons S-H seront bien moins polarisées que les liaisons O-H, expliquant le caractère plus faible des liaisons hydrogène (LH) dans H₂S que dans H₂O d'après le Document 1. Si les interactions intermoléculaires à l'état liquide sont plus faibles entre les molécules de H₂S qu'entre les molécules de H₂O, il faudra fournir moins d'énergie pour effectuer la transformation physique $\text{H}_2\text{S}(l) = \text{H}_2\text{S}(g)$ que pour réaliser la transformation $\text{H}_2\text{O}(l) = \text{H}_2\text{O}(g)$, pour une même quantité de matière d'espèce chimique : le point d'ébullition de H₂S sera donc plus bas que celui de l'eau H₂O, ce qui s'observe spectaculairement en pratique.

Ensuite, on observe que : $\theta_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{S}) < \theta_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{Se}) < \theta_{\text{eb}}(\text{H}_2\text{Te})$. On en déduit que les interactions intermoléculaires entre molécules de H₂Te sont plus importantes qu'entre molécules de H₂Se, elles-mêmes plus importantes qu'entre molécules de H₂S. Les LH ne sont plus à considérer, car Se et Te sont encore moins électronégatifs que S. Cependant, Te est plus polarisable que Se et que S : les interactions de type Van-der-Waals ou Debye seront donc plus fortes entre molécules de H₂Te, qu'entre molécules de H₂Se ou qu'entre molécules de H₂S, d'après le Document 2. La prise en compte de ces interactions intermoléculaires permet ainsi de rationaliser l'évolution de θ_{eb} au sein de la série H₂Te H₂Se H₂S.

Il s'agit, pour cette question de réflexion, de lier interprétation microscopique (avec la prise des interactions intermoléculaires) et observation macroscopique avec l'évolution des points d'ébullition des espèces chimiques. En l'occurrence, à l'état liquide, plus les interactions intermoléculaires sont fortes, plus il faudra d'énergie pour faire passer une mole d'espèce chimique de l'état liquide à l'état gazeux, dans lequel les molécules sont moins proches et ces interactions intermoléculaires énergétiquement stabilisantes diminuées.

c. Les angles entre les liaisons sont de 92.5° pour H_2S et de 104.5° pour H_2O . **Expliquer** cette différence.

Un atome de soufre est plus volumineux qu'un atome d'oxygène (cf. réponse à la question 14)b.). Ainsi, les doublets non liants (dnl) portés par S seront plus volumineux que ceux portés par O. Il en résulte une plus grande répulsion entre les dnl de S qu'entre ceux portés par O, cette répulsion électrostatique étant la plus déstabilisante et donc la plus importante dans l'explication de l'écart à l'idéalité avec la géométrie prédite par VSEPR.

De là, on s'attend à ce que : $\widehat{\text{HSH}} < \widehat{\text{HOH}}$, les doublets liants étant plus proches au sein de H_2S qu'au sein de H_2O , ce qui est bien observé expérimentalement.

On aurait également pu dire que O étant plus électronégatif que S, il attire plus à lui des électrons de valence engagés dans des liaisons covalentes avec lui. Il en résulte que la densité électronique des liaisons covalentes $\text{X}' - \text{H}$ sera plus élevée sur O que sur S ; de là, il vient : répulsion $_{\text{H}_2\text{O}}(\text{OH} - \text{OH}) > \text{répulsion}_{\text{H}_2\text{S}}(\text{SH} - \text{SH})$, argument allant également dans le sens de l'ordre $\widehat{\text{HSH}} < \widehat{\text{HOH}}$.

Fin du corrigé du DM ■
