

COLLE SUP A

Magnésiens, énergies des orbitales atomiques

Magnésien 1

Schématisez le montage de préparation d'un Organomagnésien Mixte RMgX

Nommez le matériel

Indiquez les précautions utiles

Magnésien 2

On additionne la R chloro-3 butanone à du bromure d'éthyl magnésium dans l'éther à -70°C. A cette température, la géométrie de la chloro-3 butanone est celle où le chlore est le plus éloigné possible de l'oxygène et le carbanion attaque la liaison C=O du côté le moins encombré. Quel produit obtient-on après hydrolyse ?

Énergie des électrons

Règles de Slater

Les règles simples établies par Slater permettent de déterminer la constante d'écran de chaque électron d'un atome polyélectronique et par là-même, la contribution de cet électron à l'énergie totale de l'atome.

Tout d'abord, nous classons les électrons de chaque couche en groupes successifs correspondant aux valeurs croissantes du nombre quantique secondaire l , les sous-couches s et p étant associées dans un même groupe :

couche :	1	2	3	4	5					
	(1s)	(2s, 2p)	(3s, 3p) (3d)	(4s, 4p) (4d) (4f)	(5s, 5p) (5d) (5f)	, etc.				
groupe :	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10

La constante d'écran σ_i d'un électron est la somme de contributions σ_{ij} de chacun des autres électrons de l'atome polyélectronique selon les règles suivantes :

- $\sigma_{ij} = 0$ pour tous les électrons des groupes supérieurs,
- $\sigma_{ij} = 0,35$ pour tous les électrons du même groupe (0,30 pour le groupe 1s),
- $\sigma_{ij} = 0,85$ pour tous les électrons s ou p de la couche $n-1$,
- $\sigma_{ij} = 1$ pour tous les électrons d ou f de la couche $n-1$ et pour tous les électrons des couches plus internes $n-2, n-3, \text{ etc.}$

Le lithium $Z = 3$ a pour énergie de première ionisation $E_i^1 = 5,4\text{eV}$

- 1) Quelle est sa configuration du Lithium dans son état fondamental ?
- 2) Qu'est ce qu'un ion hydrogénoïde ?
- 3) Rappeler la relation qui donne l'énergie d'un électron dans un ion hydrogénoïde. On imagine que l'électron périphérique du lithium « subit » une charge efficace Z_{eff} égale à la charge du noyau abaissée de l'effet d'écran des électrons inertes
- 4) Calculez Z_{eff}
- 5) En déduire la constante d'écran de chaque électron interne vis-à-vis de l'électron périphérique

Magnésiens, énergie des orbitales atomiques

Magnésien 1

Soit un Organomagnésien Mixte Bromure d'éthyl magnésium $C_2H_5-Mg-Br$

Indiquez la polarisation de la liaison $C-Mg$

Expliquez alors l'addition de ce magnésien sur une double liaison $C=O$

Magnésien 2

1) Indiquer comment on peut passer du méthyl propène au 2-bromo 2-méthyl propane, puis bromure de 2-méthyl propyl magnésium. On précisera les conditions opératoires de chaque étape.

3) Donner le produit final (après hydrolyse) de l'action de l'organomagnésien préparé sur:

- Le méthanal, • l'éthanal, • La propanone.

Énergie des électrons

Règles de Slater

Les règles simples établies par Slater permettent de déterminer la constante d'écran de chaque électron d'un atome polyelectronique et par là-même, la contribution de cet électron à l'énergie totale de l'atome.

Tout d'abord, nous classons les électrons de chaque couche en groupes successifs correspondant aux valeurs croissantes du nombre quantique secondaire l , les sous-couches s et p étant associées dans un même groupe :

couche :	1	2	3	4	5	
	(1s)	(2s, 2p)	(3s, 3p) (3d)	(4s, 4p) (4d) (4f)	(5s, 5p) (5d) (5f)	, etc.
groupe :	1	2	3	4	5	6 7 8 9 10

La constante d'écran σ_i d'un électron est la somme de contributions σ_{ij} de chacun des autres électrons de l'atome polyelectronique selon les règles suivantes :

- $\sigma_{ij} = 0$ pour tous les électrons des groupes supérieurs,
- $\sigma_{ij} = 0,35$ pour tous les électrons du même groupe (0,30 pour le groupe 1s),
- $\sigma_{ij} = 0,85$ pour tous les électrons s ou p de la couche $n-1$,
- $\sigma_{ij} = 1$ pour tous les électrons d ou f de la couche $n-1$ et pour tous les électrons des couches plus internes $n-2, n-3$, etc.

- 1) Déterminer la configuration électronique de l'arsenic $Z = 33$
- 2) En appliquant les règles de Slater, calculer la constante d'écran vue par un électron de valence
- 3) Calculez l'énergie d'un électron 4p
- Facultatif : 4) Les énergies de 1^{er}, 2^{ième}, et 3^{ième} ionisation sont respectivement 9,81eV, 18,63 eV, 28,34 eV, ces valeurs sont elles compatibles avec le calcul précédent ?

COLLE SUP C

Magnésiens, énergie des orbitales atomiques

Magnésien 1

Indiquez le résultat de l'addition d'un organomagnésien mixte R-Mg-Br, sur un ester.

Quel organomagnésien mixte faut-il faire réagir sur l'éthanoate de propyle pour obtenir le 4-méthyl heptan-4 ol ?

Organomagnésien Étape dans la synthèse du linalol.

1 Le 1-bromo 3-méthyl but-2ène est traité par le magnésium dans l'éther anhydre et le composé A ainsi formé réagit sur le méthanal pour donner, après hydrolyse, B. Déterminer les produits A et B et donner leur nom.

L'alcool B traité par l'acide bromhydrique donne le dérivé halogéné correspondant $C_6H_{11}Br$ que l'on traite également par le magnésium dans l'éther anhydre pour donner C.

La réaction de C sur la but 1-ène 3-one fournit après hydrolyse un composé D appelé linalol dont l'estérification par l'acide acétique donne un parfum courant. Déterminer D.

Énergie des électrons

Règles de Slater

Les règles simples établies par Slater permettent de déterminer la constante d'écran de chaque électron d'un atome polyelectronique et par là-même, la contribution de cet électron à l'énergie totale de l'atome.

Tout d'abord, nous classons les électrons de chaque couche en groupes successifs correspondant aux valeurs croissantes du nombre quantique secondaire l , les sous-couches s et p étant associées dans un même groupe :

couche :	1	2	3	4	5	
	(1s)	(2s, 2p)	(3s, 3p) (3d)	(4s, 4p) (4d) (4f)	(5s, 5p) (5d) (5f)	, etc.
groupe :	1	2	3	4	5	6 7 8 9 10

La constante d'écran σ_i d'un électron est la somme de contributions σ_{ij} de chacun des autres électrons de l'atome polyelectronique selon les règles suivantes :

- $\sigma_{ij} = 0$ pour tous les électrons des groupes supérieurs,
- $\sigma_{ij} = 0,35$ pour tous les électrons du même groupe (0,30 pour le groupe 1s),
- $\sigma_{ij} = 0,85$ pour tous les électrons s ou p de la couche $n-1$,
- $\sigma_{ij} = 1$ pour tous les électrons d ou f de la couche $n-1$ et pour tous les électrons des couches plus internes $n-2, n-3$, etc.

- 1) Déterminer la configuration électronique du magnésium $Z = 12$
 - 2) En appliquant les règles de Slater, calculer la constante d'écran vue par un électron de valence
 - 3) Calculez l'énergie d'un électron de valence
- Facultatif : 4) Les énergies de 1^{er}, 2^{ème} ionisation sont respectivement 7,6eV, 15 eV, ces valeurs sont-elles compatibles avec le calcul précédent ?