

U.E. LC 101 : Introduction à la Chimie

Durée de l'épreuve : 2 heures.

CORRIGE

Epreuve notée sur 60 points

Chaque partie est notée sur 20 points

Partie I. Atomistique - Liaisons (40 minutes). NOTE SUR 20.

L'élément oxygène compte 3 isotopes stables notés : $^{16}_8\text{O}$, $^{17}_8\text{O}$ et $^{18}_8\text{O}$.

1) Définir le terme "isotope".

On appelle "isotopes" d'un élément des nucléides qui possèdent dans leur noyau le même nombre de protons, mais un nombre différent de neutrons.

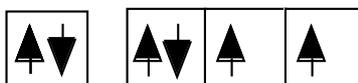
2) Donner la composition du noyau de l'isotope $^{17}_8\text{O}$.

Le nucléide $^{17}_8\text{O}$ possède 8 protons ($Z = 8$) et $N = A - Z = 17 - 8 = 9$ neutrons.

3) a) Ecrire la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome d'oxygène.

Configuration électronique : $1 s^2 / 2 s^2, 2 p^4$

b) Représenter la couche de valence de cet atome dans le formalisme des cases quantiques.



Couche de valence : ... / $2 s^2$ $2 p^4$

4) a) Ecrire la configuration électronique de l'état fondamental de l'atome de chlore $^{17}_{17}\text{Cl}$.

Configuration électronique : $1 s^2, 2 s^2, 2 p^6 / 3 s^2, 3 p^5$

b) Indiquer le nom de la famille à laquelle appartient cet élément.

Le chlore est un élément de la famille des halogènes.

5) Indiquer les ions que peuvent former préférentiellement les atomes d'oxygène et de chlore.

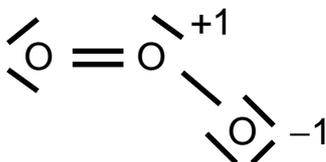
Oxygène et chlore vont former préférentiellement les ions O^{2-} et Cl^- qui ont la configuration électronique du gaz rare qui les suit dans la classification périodique.

6) Etablir le schéma de Lewis de la molécule de dioxygène O_2 .



7) On considère la molécule d'ozone O_3 .

a) Etablir le schéma de Lewis de cette molécule en faisant apparaître une charge formelle +1 sur l'atome central.



b) La règle de l'octet est-elle vérifiée ?

OUI, car il y a bien 8 électrons autour de chaque atome d'oxygène.

8) En utilisant la méthode V.S.E.P.R. trouver la géométrie de la molécule d'ozone.

Le schéma de Lewis montre que la molécule O_3 est du type AX_2E_1 . La géométrie de base est un triangle équilatéral plan et la forme de la molécule est coudée en forme de V.

Cette molécule est-elle polaire ?

OUI, comme le montre le schéma de Lewis établi en 7) a).

9) On donne par ordre croissant les valeurs des longueurs de liaison dans les deux molécules O_2 et O_3 : 1,21 et 1,28 Å ($1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$).

Dans laquelle de ces deux molécules la longueur de liaison est-elle la plus grande ? Justifier votre réponse.

Dans O_2 l'indice de liaison est 2 (1 double liaison) et dans O_3 l'indice de liaison moyen est 1,5 (1 double liaison et 1 liaison simple). Plus l'indice de liaison est élevé, plus la liaison est courte : ici c'est dans O_2 que la longueur de liaison est la plus courte (1,21 Å) et dans O_3 qu'elle est la plus grande (1,28 Å).

10) Les températures d'ébullition de O_2 et O_3 sont très différentes.

A quel changement d'état est lié la température d'ébullition ?

La température d'ébullition d'un composé correspond au passage de l'état liquide à l'état gazeux.

11) Les valeurs expérimentales par ordre croissant des températures d'ébullition pour ces deux molécules sont 90 et 161 K.

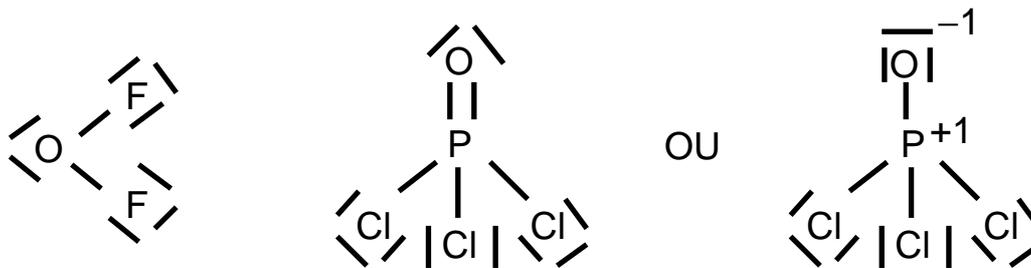
Pour lequel des deux composés O_2 et O_3 la température d'ébullition est-elle la plus élevée ? Justifier votre réponse.

La température d'ébullition est liée à la solidité des liaisons de Van der Waals qui augmente avec le nombre d'électrons, donc avec la taille de la molécule (interactions de type London entre dipôles instantanés et dipôles induits). Ici O_3 est plus gros que O_2 . De plus O_3 est une molécule faiblement polaire ce qui implique des interactions de type Keesom entre molécules

(interactions entre dipôles permanents). Pour ces 2 raisons la température d'ébullition de O_3 (161 K) est supérieure à celle de O_2 (90 K).

Partie II. Stéréochimie (40 minutes). NOTE SUR 20.

1) Représenter à l'aide du formalisme de Lewis les deux molécules suivantes (l'atome central est souligné) : $\underline{O}F_2$ (fluorure d'oxygène) et $\underline{P}OCl_3$ (oxychlorure de phosphore).



2) En appliquant le modèle V.S.E.P.R., déterminer, en justifiant votre réponse :

a) le type V.S.E.P.R. de ces deux molécules,

OF_2 est de type AX_2E_2 et $POCl_3$ de type AX_4E_0

b) leur géométrie.

La géométrie de OF_2 dérive de celle du tétraèdre : elle est en forme de V.

Celle de $POCl_3$ est tétraédrique.

3) En justifiant la réponse, comparer la valeur des angles de liaison dans OF_2 et $POCl_3$ à la valeur d'angle classique correspondant au type V.S.E.P.R. trouvé.

Dans OF_2 l'angle FOF est inférieur à $109,5^\circ$ (angle dans le tétraèdre), car les doublets libres occupent plus de place que les doublets liants : ils referment l'angle.

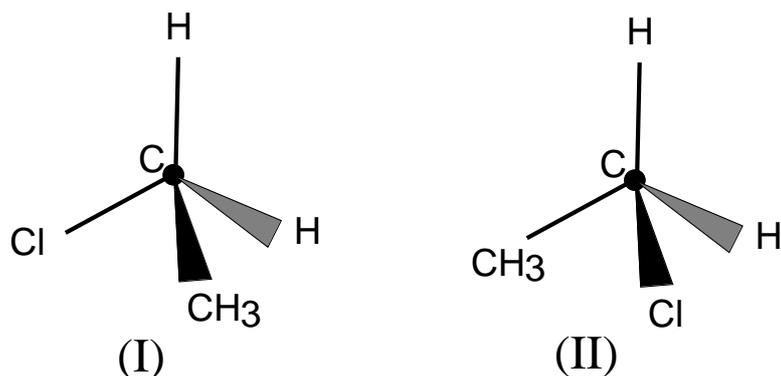
Dans $POCl_3$ l'angle $ClPO$ est supérieur à $109,5^\circ$ et l'angle $ClPCl$ est inférieur à $109,5^\circ$, car la double liaison est plus volumineuse que la simple liaison (la distance $P-O$ est aussi plus courte que la distance $P-Cl$).

4) En justifiant la réponse, dire si ces molécules présentent un moment dipolaire.

Ces 2 molécules présentent un moment dipolaire non nul, car elles n'ont pas de centre de symétrie (le centre de gravité des charges positives, ici dans les 2 cas l'atome central, n'est pas confondu avec le centre de gravité des charges négatives).

5) On considère les 2 représentations de Cram suivantes notées (I) et (II).

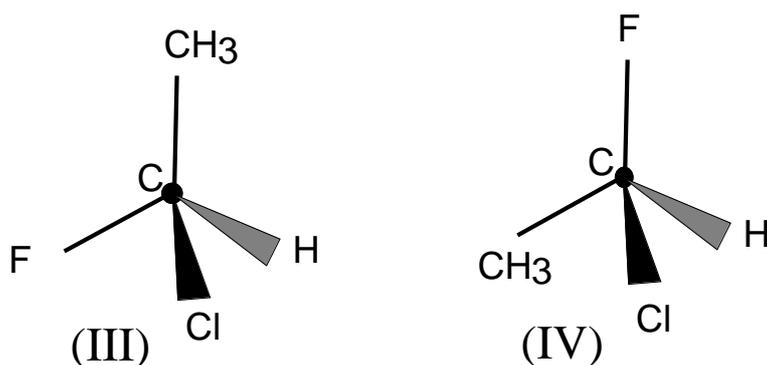
Dire s'il s'agit de composés identiques, d'énantiomères ou de diastéréoisomères.



Il s'agit de composés identiques, car le carbone n'est pas asymétrique (2 H sont liés à C) et les 4 sommets d'un tétraèdre correspondent à des positions équivalentes (pas de permutation CH₃/Cl).

6) On considère les 2 représentations de Cram suivantes notées (III) et (IV).

a) Dire s'il s'agit de composés identiques, d'énantiomères ou de diastéréoisomères.



Il s'agit de 2 énantiomères, car le carbone est asymétrique, les 4 substituants sont les mêmes et il y a permutation de 2 d'entre-eux.

b) Indiquer la configuration absolue du carbone dans ces composés en précisant l'ordre de priorité (règles de Cahn, Ingold, Prélog ou C.I.P.) des différents substituants impliqués.

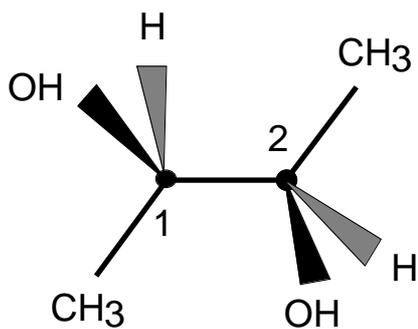
Ordre de priorité des substituants du prioritaire au minoritaire : Cl > F > CH₃ > H

(III) est de configuration R et (IV) est de configuration S.

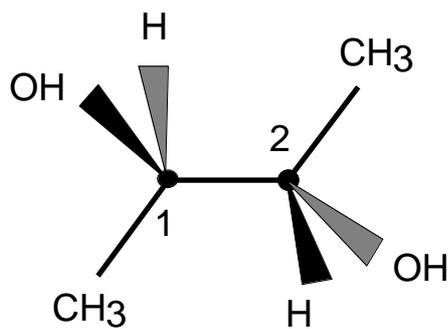
7) On considère les 2 molécules notées (V) et (VI).

a) Classer du prioritaire au minoritaire, selon les règles C.I.P., les 4 substituants de chacun des carbones notés 1 et 2.

b) En déduire leur configuration absolue.



(V)



(VI)

Pour ces deux molécules (V) et (VI), on présentera les résultats sous la forme :

Molécule (V)	Carbone 1		Carbone 2
Ordre de priorité :	OH > C(2) > CH₃ > H	Ordre de priorité :	OH > C(1) > CH₃ > H
Configuration :	R	Configuration :	R

Molécule (VI)	Carbone 1		Carbone 2
Ordre de priorité :	OH > C(2) > CH₃ > H	Ordre de priorité :	OH > C(1) > CH₃ > H
Configuration :	R	Configuration :	S

8) Le composé (V) est-il chiral ?

OUI, car son énantiomère est S/S.

9) Le composé (VI) est-il chiral ?

NON, car il possède un centre de symétrie et son "énantiomère" serait S/R, analogue à R/S, puisque les substituants sont les mêmes sur chaque carbone.

Partie III. Chimie du solide (40 minutes). NOTE SUR 20.

L'oxyde de nickel NiO, cubique, cristallise dans le même type structural que le chlorure de sodium.

1) Décrire et dessiner la maille (on utilisera la feuille annexe qui sera rendue avec la copie).

Voir feuille annexe.

2) Combien y-a-t-il de groupements formulaires NiO par maille ?

Nombre de O²⁻ par maille : (8 x 1/8) + (6 x 1/2) = 4 O²⁻ par maille

Nombre de Ni²⁺ par maille : (1 x 1) + (12 x 1/4) = 4 Ni²⁺ par maille

Nombre de NiO par maille : 4

3) Quelles sont les coordinences respectives des ions Ni^{2+} et O^{2-} ?

La plus courte distance entre anion O^{2-} et cation Ni^{2+} est : $d = a/2 = r^+ + r^-$

A cette distance l'anion O^{2-} est entouré de 6 cations Ni^{2+} et le cation Ni^{2+} est entouré de 6 anions O^{2-} . On dit que la coordinence est 6/6.

4) Etablir la relation de stabilité ($r_{\text{cation}} / r_{\text{anion}}$ ou r^+ / r^-) pour les composés ioniques du type NaCl.

Condition de stabilité : les anions, qui sont les plus gros des ions, ne doivent pas être en contact les uns avec les autres :

cela impose : $2 r^- \leq a \sqrt{2} / 2$

Comme : $a/2 = r^+ + r^-$, on en déduit : $2 r^- \leq (r^+ + r^-) \sqrt{2}$

On en tire : $\frac{r^+}{r^-} \geq \sqrt{2} - 1 \Rightarrow \frac{r^+}{r^-} \geq 0,414$

5) On donne les rayons ioniques de Ni^{2+} : $r^+ = r_{\text{Ni}^{2+}} = 70 \text{ pm}$ et de O^{2-} : $r^- = r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$ ($1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$).

Ces données sont-elles compatibles avec la structure observée ?

On calcule le rapport : $\frac{r^+}{r^-} = \frac{70}{140} = 0,5$. Il est supérieur à 0,414 : la valeur

des rayons ioniques est en accord avec la structure observée.

6) Calculer le paramètre a de la maille du cristal de NiO.

$a = 2 (r^+ + r^-) = 2 (70 + 140) = 420 \text{ pm}$ ou $420 \cdot 10^{-12} \text{ m}$ ou $420 \cdot 10^{-10} \text{ cm}$ ou $4,20 \text{ \AA}$.

7) Calculer la masse volumique de l'oxyde de nickel.

$$\rho = \frac{Z \cdot M_{\text{molaire}}}{N_A \cdot a^3} = \frac{4 \times 74,7}{6,02 \cdot 10^{23} \times (420)^3 \cdot 10^{-30}} = 6,70 \text{ g.cm}^{-3} \text{ ou } 6700 \text{ kg.m}^{-3}$$

Données : $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$, $M(\text{Ni}) = 58,7 \text{ g.mol}^{-1}$, $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$.

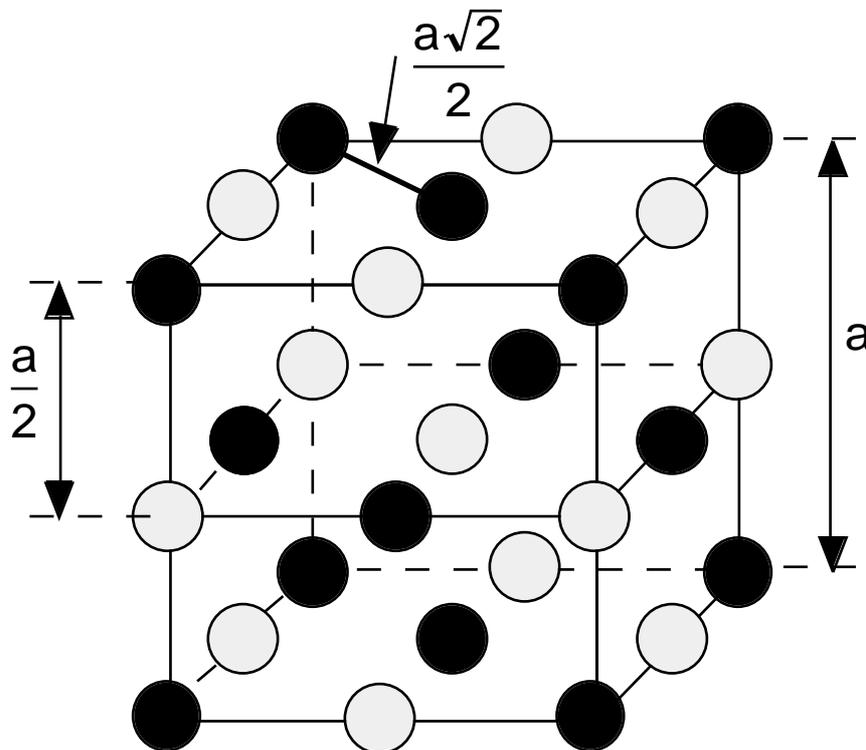
Numéro d'anonymat :

Structure de NiO

Description de la structure :

Positions des ions Ni^{2+} : ou O^{2-} : centre de la maille, milieu des arêtes

Positions des ions O^{2-} : ou Ni^{2+} : sommets de la maille, centre des faces



● : O^{2-} ou Ni^{2+}

○ : Ni^{2+} ou O^{2-}

TABLEAU PERIODIQUE DES ELEMENTS

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12 13 14 15 16 17 18

H 1																	He 2
Li 3	Be 4											B 5	C 6	N 7	O 8	F 9	Ne 10
Na 11	Mg 12											Al 13	Si 14	P 15	S 16	Cl 17	Ar 18
K 19	Ca 20	Sc 21	Ti 22	V 23	Cr 24	Mn 25	Fe 26	Co 27	Ni 28	Cu 29	Zn 30	Ga 31	Ge 32	As 33	Se 34	Br 35	Kr 36
Rb 37	Sr 38	Y 39	Zr 40	Nb 41	Mo 42	Tc 43	Ru 44	Rh 45	Pd 46	Ag 47	Cd 48	In 49	Sn 50	Sb 51	Te 52	I 53	Xe 54
Cs 55	Ba 56	La 57	Hf 72	Ta 73	W 74	Re 75	Os 76	Ir 77	Pt 78	Au 79	Hg 80	Tl 81	Pb 82	Bi 83	Po 84	At 85	Rn 86
Fr 87	Ra 88	Ac 89															

Ce 58	Pr 59	Nd 60	Pm 61	Sm 62	Eu 63	Gd 64	Td 65	Dy 66	Ho 67	Er 68	Tm 69	Yb 70	Lu 71
Th 90	Pa 91	U 92	Np 93	Pu 94	Am 95	Cm 96	Bk 97	Cf 98	Es 99	Fm 100	Md 101	No 102	Lw 103