Université Pierre-et-Marie-Curie Session de juin 2006

U.E. LC 101 : Introduction à la Chimie

Durée de l'épreuve : **2 heures.**

Seules les calculatrices de type "collège" (non programmables et non graphiques) sont autorisées. L'utilisation de documents est strictement interdite.
Un tableau périodique est donné en fin de sujet, ainsi que des constantes et facteurs de conversion utiles.
Chaque étudiant portera impérativement son numéro d'anonymat sur chaque copie et sur chaque intercalaire et écrira "Fin d'épreuve" sur la dernière page.

Partie I. Atomistique

On s'intéresse aux éléments de la colonne 14 de la classification périodique : carbone C, silicium Si, germanium Ge, étain Sn et plomb Pb.

I.1. Donner la configuration (« formule électronique ») de la couche de valence de chacun des atomes de ces éléments dans son état fondamental.
La règle de Sanderson énonce que les éléments dont le nombre d'électrons sur la couche externe est supérieur à leur période sont des non-métaux ; dans le cas contraire, ce sont des métaux. Qu'en peut-on conclure pour le carbone et l'étain ? Quel nom générique donne-t-on aux éléments qui, comme le silicium et le germanium, sont proches de la frontière séparant les métaux des non-métaux ?

I.2. Donner la structure de la couche électronique externe du germanium Ge en utilisant le formalisme des « cases quantiques » ; préciser une valeur possible des nombres quantiques associés aux divers électrons. A quelle propriété se réfère la représentation d'un électron par une flèche ↑ ou ↓ ?

I.3. Le silicium présente les isotopes suivants dont la masse (en unité de masse atomique) et l'abondance sont indiquées entre parenthèses : 28 (M = 27,98 u ; 92,2 %), 29 (M = 28,98 u ; 4,7 %), 30 (29,97 u ; 3,1 %). Donner la composition des trois noyaux correspondants. Calculer (en unité de masse atomique) la masse atomique moyenne du silicium.

I.4. Définir les énergies de première et deuxième ionisation d'un atome. Ces énergies ont, pour le plomb, les valeurs respectives de 715,4 $kJ.mol^{-1}$ et 1450,0 $kJ.mol^{-1}$. On soumet des atomes de plomb à un rayonnement électromagnétique de longueur d'onde λ = 120 nm. Peut-on observer la première ionisation ? La deuxième ?

I.5. Classer les éléments de la colonne 14 par ordre croissant
- d'énergie de première ionisation
- d'électronégativité
- de rayon covalent

Partie II. Liaison chimique et structures moléculaires

II.1. Structure électronique de $SnCl_2$

II.1.1. La molécule $SnCl_2$ est assez bien représentée par une formule de Lewis ne comportant pas de charge formelle. Ecrire cette formule (rappel : tous les doublets de la couche de valence des atomes doivent être représentés). Satisfait-elle à la règle de l'octet, pour Cl et pour Sn ?

II.1.2. Quelle est sa nomenclature VSEPR et l'angle α = Cl-Sn-Cl approximatif prévisible par cette méthode ? La valeur réelle de α est de 95°. Par quels effets peut-on expliquer sa différence avec la valeur attendue ?

II.1.3. Les rayons covalents de Cl et Sn sont respectivement de 0,95 Å et de 1.47 Å . Calculer la distance internucléaire *r* de Cl et Sn.
La charge atomique calculée de Cl est q = - 0,44 e. Quelle est la charge de l'atome d'étain ?
En utilisant le modèle des moments dipolaires de liaison, exprimer de façon littérale *avec les notations de l'énoncé*, puis calculer numériquement :
- le moment de la liaison Sn-Cl en debyes (D)
- le pourcentage ionique de cette liaison
- le moment dipolaire total de la molécule en debyes (D) ; indiquer sur un schéma sa direction et son sens par rapport à la position des atomes.

II.2. **Le méthanol**

II.2.1. Donner la formule de Lewis du méthanol CH_3OH et les symboles VSEPR de C et O. En donner une représentation de Cram en indiquant la valeur approximative des angles de valence HCH, HCO et COH.

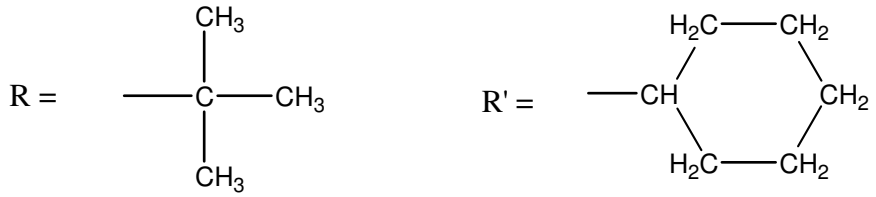
II.2.2. Donner la représentation de Newman selon l'axe C-O d'une conformation quelconque du méthanol. Tracer l'allure de la courbe de variation de l'énergie potentielle de cette molécule selon sa conformation, en fonction d'un paramètre θ que l'on définira. Pour quelles valeurs de θ l'énergie présente-t-elle des extremums (maximums ou minimums) ? Justifier.

II.3. Le disilaéthène et ses dérivés

II.3.1. Le silicium peut donner des structures analogues à celle des dérivés du carbone. Ainsi en est-il du disilaéthène Si_2H_4, de structure semblable à celle de l'éthène (éthylène) C_2H_4. Ecrire la formule développée de Si_2H_4.

II.3.2. Représenter les isomères, de formule générale $Si_2R_2R'_2$, du disilaéthène substitué par deux groupements R et deux groupements R'. Indiquer s'ils ont entre eux des relations de stéréoisomérie, diastéréoisomérie, énantiomérie ou autres.

II.3.3. Avec



déterminer, en justifiant votre réponse, l'ordre de préséance de R et R' selon la règle de Cahn-Ingold-Prelog. Donner la nomenclature, basée sur cette règle, de deux des isomères précédents.

Partie III. Chimie du solide : le plomb

III.1. Le plomb, de masse atomique M = 207,2 g.mol^{-1}, cristallise dans un système cubique avec un paramètre de maille a = 4,95 Å. Sa masse volumique est ρ = 11,32 10^3 kg.m^{-3}. Donner l'expression littérale du nombre Z d'atomes par maille et le calculer.

III.2. Les métaux peuvent se présenter sous trois mailles cubiques : cubique simple (un atome à chaque sommet), cubique centré (un atome à chaque sommet et un au centre du cube) et cubique à faces centrées. Représenter ces mailles sur la feuille ci-contre (qui sera jointe à la copie). Préciser le nombre Z d'atomes par maille (justifier). En déduire la maille cristalline du plomb.

III.3. Indiquer pour chacune de ces trois mailles cubiques :

- *un couple* d'atomes en contact (que l'on pourra, par exemple, colorier différemment des autres) ; calculer la distance de leurs centres en fonction de a.
- la valeur du rayon métallique (ou rayon atomique) R_M en fonction de a.

III.4. Pour le plomb, R_M = 1.75 Å. Montrer que cette donnée confirme la conclusion de la question III.2.

TABLEAU PERIODIQUE DES ÉLÉMENTS

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

Données

$e = 1.6\ 10^{-19}$ C

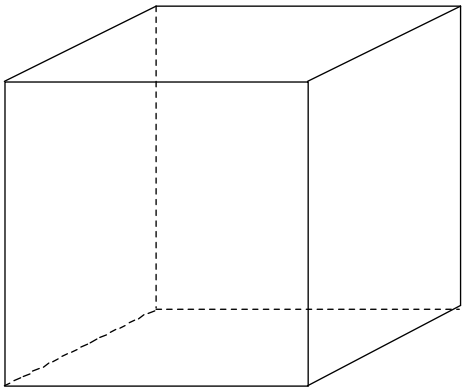
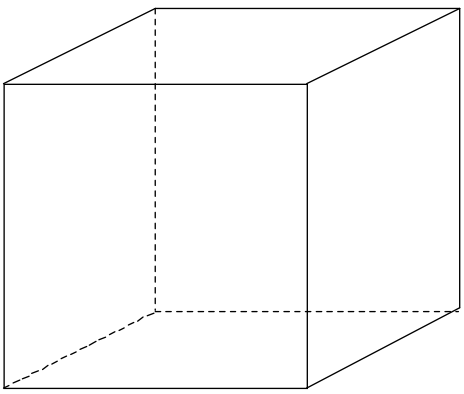
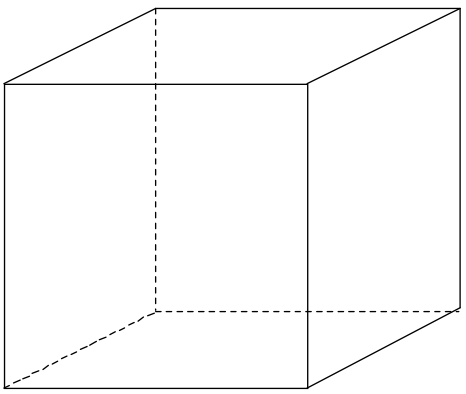
$N_A = 6{,}022\ 10^{23}\ mol^{-1}$

$h = 6{,}6\ 10^{-34}$ J.s

$c = 3\ 10^{8}\ ms^{-1}$

1 D = $3{,}33\ 10^{-30}$ C.m

1 Å = 10^{-10} m

1

Numéro d'anonymat :