Université Pierre-et-Marie-Curie Session de septembre 2005

L1 – Parcours MIME – PCE – BGPC

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.

Chaque étudiant portera impérativement son numéro d'anonymat sur chaque copie et sur chaque intercalaire et écrira "Fin d'épreuve" sur la dernière page.

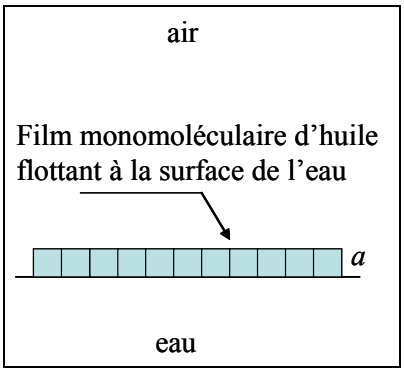
On donne aussi les barèmes indicatifs (sur 60 points).

I. AUTOUR DE LA CONSTANTE D'AVOGADRO (10 points)

Dans une célèbre expérience Benjamin Franklin jette une cuillérée d'huile d'olive (acide oléique $C_{18}H_{34}O_2$) d'un volume de 3,7 mL à la surface d'un étang et observe que les fétus de paille et d'herbe posés à la surface de l'eau sont repoussés par l'étalement d'un film d'huile sur une surface de 2020 m^2. B. Franklin aurait pu à la fin du XVIIIe siècle estimer le nombre de molécules contenues dans la cuillère et les dimensions caractéristiques d'une molécule d'acide oléique. Il ne l'a pas fait, car l'hypothèse atomique et moléculaire n'était pas encore admise dans la science de l'époque.

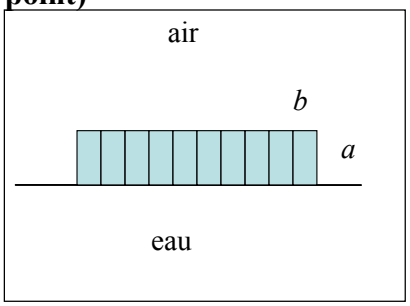
I.1) En utilisant les observations de B. Franklin, calculer l'épaisseur a du film d'huile qui s'est formé à la surface de l'étang en supposant que le film est continu et d'épaisseur uniforme. **(2 point)**

I.2) En supposant que les molécules d'acide oléique sont des cubes d'arête a et que le film est formé d'une seule couche de cubes au contact (v. Figure ci-dessous), *estimer* la quantité de molécules contenue dans la cuillère. **(2 points)**



I.3) En supposant que la molécule d'acide oléique a la forme d'un *prisme* à base carrée (de côté $b=a/3$) et de hauteur a et que le film est formé d'une seule couche de prismes au

contact (v. Figure ci-dessous), *estimer* la quantité de molécules contenue dans la cuillère. **(1 point)**



I.4) Connaissant la masse volumique de l'huile (0.89 g mL^{-1}), la formule de l'acide oléique ($C_{18}H_{34}O_2$), les masses molaires du carbone (12,01 g mol^{-1}), de l'oxygène (16,00 g mol^{-1}) et de l'hydrogène (1,008 g mol^{-1}), et la constante d'Avogadro (6,022 10^{23} mol^{-1}) calculer le nombre *réel* de molécules contenues dans la cuillère **(4 points)**.

Comparer la valeur réelle avec le nombre de molécules *estimées* dans le § I.2 et le § I.3. Quelle information peut-on tirer sur la forme de la molécule ? **(1 point)**

II. ATOMISTIQUE (4 points)

II.1) Dans un atome polyélectronique, combien d'électrons peuvent-ils au maximum occuper les sous-couches pour lesquelles le nombre quantique secondaire *l* est égal à : (a) 0, (b) 3, (c) 5 ? Justifiez soigneusement vos réponses. **(1 point)**

II.2) Dans l'atome d'hydrogène, donner la relation entre l'énergie d'un niveau électronique et le nombre quantique principal *n*. Pour *n* quelconque, donner le nombre de « cases quantiques » de même énergie.
(On utilisera la formule $S_n = 1+2+3+4+...+(n-1) + (n) = (n+1)n/2$). **(3 points)**

.

III. LEWIS et VSEPR (7 points)

III.1) Ecrire la structure de Lewis du cyanure d'hydrogène HCN. En s'appuyant sur les règles VSEPR déduire sa géométrie. Prédire l'orientation du moment dipolaire total en admettant que le moment associé à la liaison C-H est négligeable **(2 points)**.

III.2) Donner deux structures de Lewis pour l'isomère CNH : une qui respecte la règle de l'octet mais fait apparaître une séparation de charges ; une autre sans séparation de charges mais dans laquelle la règle de l'octet n'est pas vérifiée pour tous les atomes. Sachant que CNH est linéaire, utiliser les règles VSEPR pour indiquer quelle est la structure de Lewis décrivant le mieux la molécule. **(5 points)**

IV. STEREOCHIMIE (20 points)

IV.1) Isomérie de conformation. Cas du butane CH_3-CH_2-CH_2-CH_3. On numérote les 4 atomes de carbone de la façon suivante $C^{(1)}H_3$-$C^{(2)}H_2$-$C^{(3)}H_2$-$C^{(4)}H_3$.

a) Tracer les représentations de Newman du butane autour de la liaison $C^{(2)}$-$C^{(3)}$ dans les conformations éclipsée, décalée gauche, décalée anti. **(4 points)**

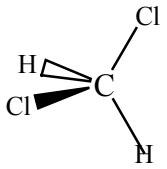
b) Indiquer quelles sont les formes qui correspondent à des minima d'énergie potentielle moléculaire et, parmi celles-ci, quelle est la plus stable. **(2 points)**

IV.2) Isomérie de configuration

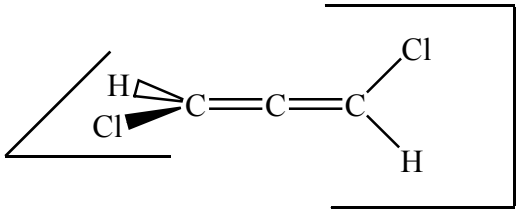
a) Définir ce qu'est la chiralité **(1 point)**

b) Indiquer si les objets ou molécules suivants sont chiraux ou achiraux (on fera tous les dessins nécessaires pour justifier les réponses)

- ✓ Une main, une sphère, la molécule de méthane, la molécule de chlorofluorobromométhane CHClFBr. (**2 points**)
- ✓ La molécule de dichlorométhane CH_2Cl_2 dont la représentation de Cram est donnée ci-dessous **(1 point)** :

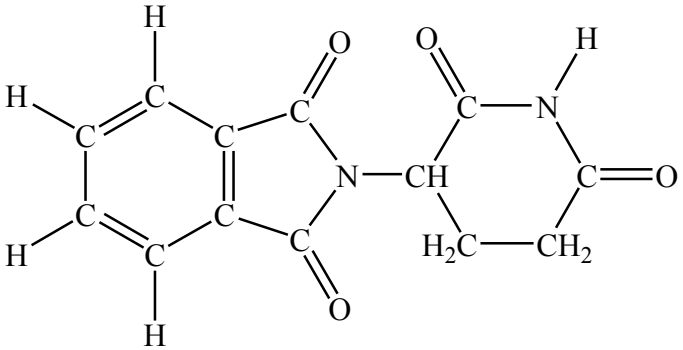


- ✓ La molécule à doubles liaisons cumulées HClC=C=CHCl dessinée ci-dessous (**2 points**)



Les plans contenant les terminaisons CHCl sont orthogonaux entre eux. (indication : réfléchir si la rotation est possible autour d'une double liaison C=C)

IV.3) La thalidomide est une molécule chirale dont l'un des énantiomères provoque des maladies prénatales graves et l'autre est un sédatif puissant. Parmi les carbones de type AX_4 (VSEPR), déterminer celui qui est chiral (reproduire le schéma de la molécule et le noter sous la forme C*). (**4 points**).



Dans le cadre de la nomenclature de Cahn Ingold Prelog, indiquer quel est l'ordre hiérarchique des ligands autour de C* **(2 points)**. Donner la représentation de Cram de la forme de type S (sinister) qui est tératogène **(2 points)**.

V. SOLIDES METALLIQUES (19 points)

V.1) Le palladium (Pd) est de structure cubique à faces centrées (CFC).

a) Dessiner la maille CFC. **(2 points)**

b) Indiquer le nombre d'atomes par maille et la coordinence des atomes de Pd.**(2 points)**

c) Quelle est la distance minimale entre atomes, le paramètre de maille *a* étant de 0.389 nm. Donner le rayon atomique du Pd dans le modèle des sphères dures. **(2 points)**

V.2) Donner la position des sites interstitiels de type tétraédrique et de type octaédrique . Combien y en a-t-il de chaque sorte par maille ? **(4 points)**

V.3) On définit l'habitabilité r_{ha} d'un site interstitiel comme le rayon maximal des atomes occupant la cavité. Calculer l'habitabilité des sites tétraédriques et octaédriques, en fonction de r_{Pd} rayon de l'atome de palladium (**6 points**).

V.4) Dans quel site l'hydrogène, de rayon atomique 0.037 nm, peut–il s'insérer le plus facilement (**1 point**)?

Donner la stoechiométrie du composé Pd_xH_y,

- ✓ lorsque tous les sites octaédriques sont occupés, (**1 point**)
- ✓ lorsque tous les sites interstitiels (octaédriques et tétraédriques) sont occupés. (**1 point**)

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