

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

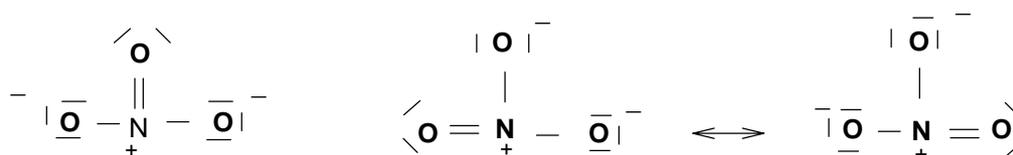
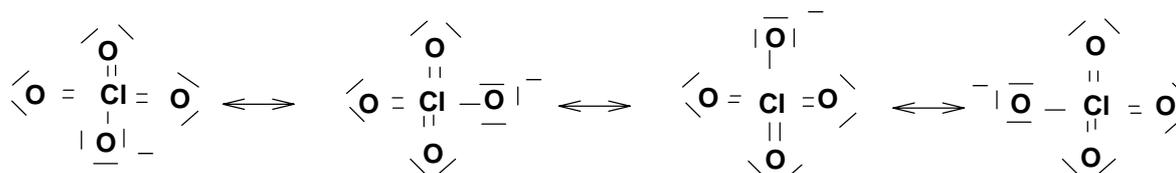
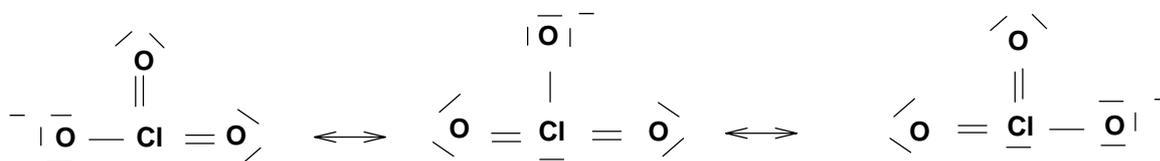
Les exercices sont indépendants les uns des autres

CORRIGE

1 Structure moléculaire –Modèle de Lewis-VSEPR (15 minutes)

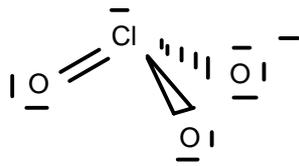
Donner la représentation de Lewis des ions ClO_3^- , ClO_4^- et NO_3^- , leur type VSEPR et prédire leur géométrie moléculaire.

Modèle de Lewis de ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^-

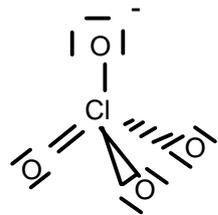


VSEPR ClO_3^- , ClO_4^- , NO_3^-

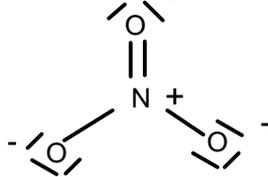
ClO_3^- : AX_3E , géométrie tétraédrique ,



ClO_4^- : AX_4 , géométrie tétraédrique ,

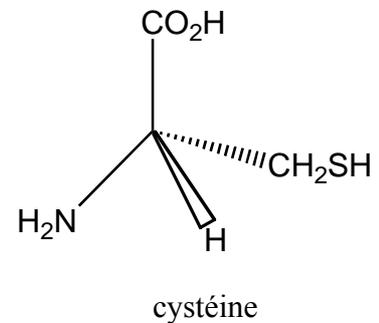
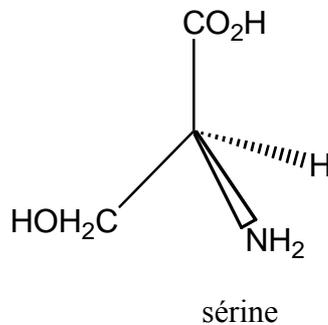
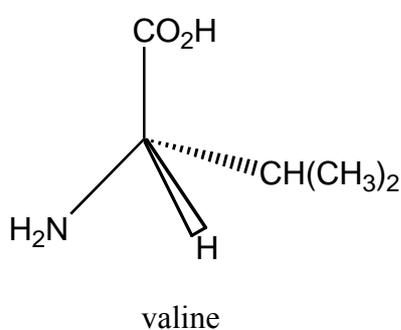


NO_3^- : AX_3 , géométrie plane,



2 Structures moléculaires-*S*téréochimie (20 minutes)

2-1 Déterminer, en explicitant votre raisonnement, la configuration absolue des acides aminés naturels suivants :



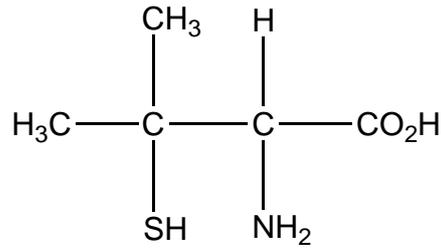
L'ordre de priorité pour les composés suivants est

La valine : $\text{NH}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}(\text{CH}_3)_2 > \text{H}$ la configuration absolue est S

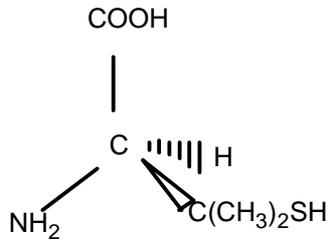
La sérine : $\text{NH}_2 > \text{CO}_2\text{H} > \text{CH}_2\text{OH} > \text{H}$ La configuration absolue est S

La cystéine : $\text{NH}_2 > \text{CH}_2\text{SH} > \text{CO}_2\text{H}$ La configuration absolue est R

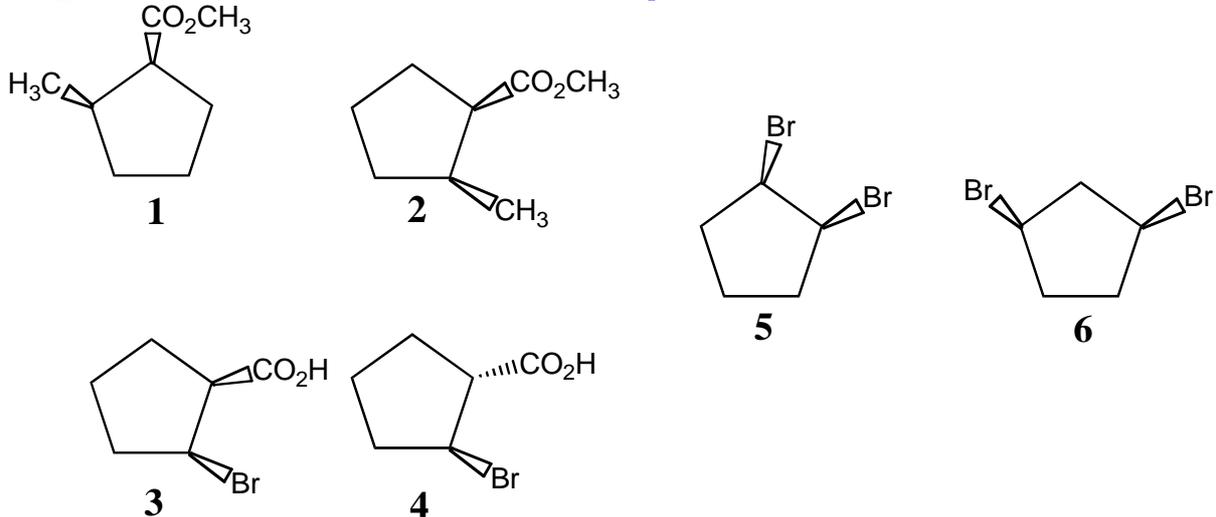
2-2 La pénicillamine existe sous forme de deux énantiomères. L'énantiomère de configuration S est un agent anti-arthritique tandis que l'énantiomère R est toxique. Représenter l'énantiomère S, en justifiant votre réponse.



Représentation de l'énantiomère en configuration S (représentation de Cram)



2-3 Quelle est la relation d'isomérisation entre les composés 1 et 2 ? 3 et 4 ? 5 et 6 ?



1 ↔ 2 énantiomères

3 ↔ 4 diastéréoisomères

5 ↔ 6 isomères de constitution (structuraux)

3 Forces intermoléculaires-Propriétés physiques (5 minutes)

Classer par température normale d'ébullition croissante et en justifiant votre réponse les séries suivantes :

1) propane, butane et pentane

2) propane, propan-1-ol

3) 1,2-difluoroéthène Z et E

1) T_e propane < T_e butane < T_e pentane

augmentation des forces de London due à la taille (polarisabilité des molécules)

2) T_e propane < T_e propan-1-ol

augmentation de T_e du fait de l'existence de liaisons hydrogène

3) T_e E (apolaire) < T_e (polaire)

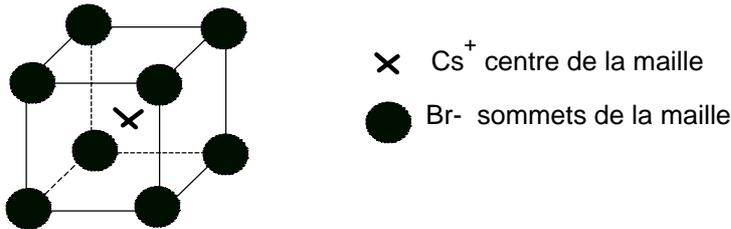
4 Structure de l'état solide – Cristaux ioniques (30 minutes)

Le bromure de césium CsBr cristallise dans le système cubique sous deux types structuraux :

- type CsCl : la plus courte distance Cs-Br vaut alors $d_1 = 0,372 \text{ nm}$
- type NaCl : la plus courte distance Cs-Br vaut alors $d_2 = 0,362 \text{ nm}$

4-1 Représenter les mailles élémentaires correspondant à chacun des deux types précédents. Décrire la position des anions et des cations et indiquer leur coordinence. Quel est le nombre de groupements formulaires par maille ?

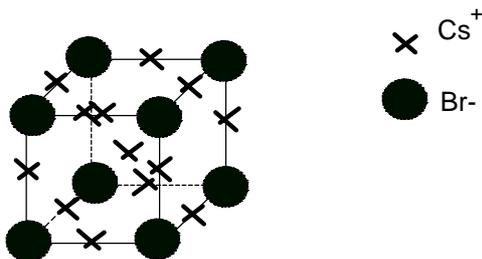
Maille CsBr de type CsCl :



Coordinence : 8-8

Z=1

Maille CsBr de type NaCl :



Br⁻ : sommets et centre des faces

Cs⁺ : centre de la maille et milieux des arêtes.

Coordinence : 6-6

Z=4

4-2 Retrouver la relation entre le paramètre de maille a et les rayons ioniques R^+ et R^- des cations et anions, respectivement. Calculer a dans les deux cas.

Maille CsBr type CsCl :

$$a\sqrt{3} = 2(r^+ + r^-) = 2d_1 \quad a = 0,429 \text{ nm}$$

Maille CsBr type NaCl :

$$a = 2(r^+ + r^-) = 2d_2 \quad a = 0,724 \text{ nm}$$

4-3 Calculer la masse volumique de CsBr pour les deux types structuraux.

Maille CsBr type CsCl :

$$\rho = \frac{(80 + 133) \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} a^3} = 4480 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3} \quad (4,48 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

Maille CsBr type NaCl :

$$\rho = \frac{213 \times 10^{-3} \times 4}{6,02 \times 10^{23} \times (0,724)^3 \times 10^{-27}} = 3728 \text{ kg.m}^{-3} \quad (3,728 \text{ g.cm}^{-3})$$

4-4 Le bromure de rubidium RbBr peut passer d'un type à l'autre par variation de pression. Compte tenu de la réponse à la question précédente, quel est le type structural stable à haute pression ?

Le type structural stable à haute pression est celui correspondant à la masse volumique la plus importante, soit le type CsCl

4-5 Le type structural obtenu pour RbBr à pression ordinaire est-il en accord avec ce que l'on pourrait prédire à partir des valeurs des rayons ioniques : $R(\text{Rb}^+) = 0,152 \text{ nm}$ et $R(\text{Br}^-) = 0,196 \text{ nm}$? Commenter votre réponse.

A pression ordinaire on attend le type NaCl, caractérisé par un rapport :

$$0,414 < \frac{r^+}{r^-} < 0,732$$

or

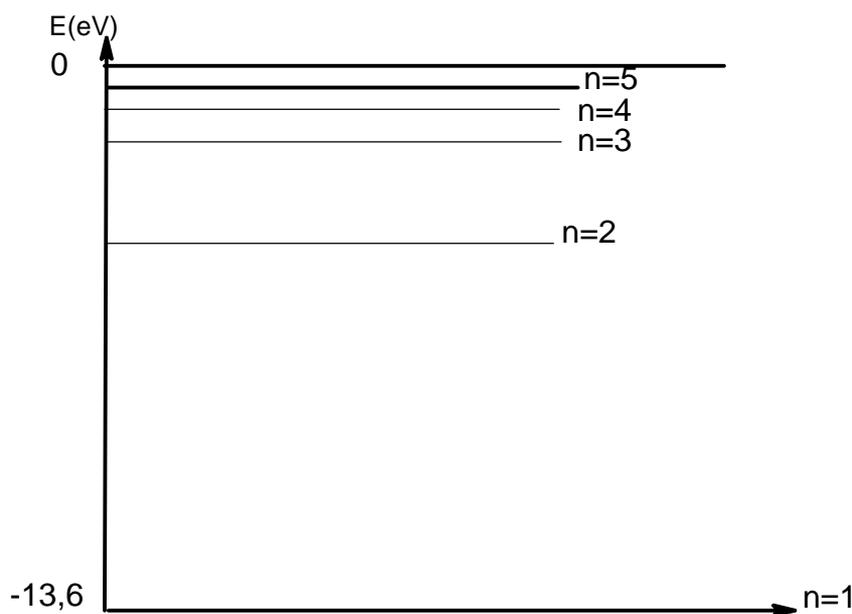
$\frac{r^+}{r^-} = 0,776$ la valeur prédictive est en effet limitée (les atomes ne sont pas des sphères dures effet de la covalence)

5 Structure électronique des atomes – Spectre d'émission de l'hydrogène (25 minutes)

5-1 Rappeler l'expression de l'énergie des niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène en fonction du nombre quantique n.

$$E_n = -13,6 \frac{Z^2}{n^2} \quad (\text{en eV}) \quad \text{pour H, } Z=1$$

5-2 Représenter sur un schéma, avec une échelle approximative, les cinq premiers niveaux d'énergie.



$$n=1 \ E=-13,6\text{eV} \quad n=2 \ E=-\frac{13,6}{4} \quad n=3 \ E=-\frac{13,6}{9} \quad n=4 \ E=-\frac{13,6}{16} \quad n=5 \ E=-\frac{13,6}{25}$$

5-3 Le spectre d'émission de l'hydrogène est souvent présenté sous forme de séries de raies. A quoi correspond la série de Balmer ? A quel domaine du spectre électromagnétique appartient-elle ?

La série de Balmer correspond au retour au niveau $n=2$. Elle appartient au domaine du visible

5-4 Une autre série est caractérisée par les valeurs de nombre d'onde ($1/\lambda$) suivant : 2468, 3809 et 4617 cm^{-1} .

5-4-1 Rappeler la relation entre l'énergie d'une transition et la longueur d'onde correspondante. En déduire la transition de plus basse énergie ?

La transition de plus basse énergie est celle correspondant à $\frac{1}{\lambda} = 2468\text{cm}^{-1}$

5-4-2 Calculer la valeur en nm de la longueur d'onde λ associée à cette transition. A quel domaine du spectre électromagnétique appartient-elle ?

$\lambda = 4052$ nm elle appartient à l'infrarouge.

5-4-3 Pour une série donnée, les raies d'émission correspondent à des transitions de différents états électroniques excités vers un même état électronique final, caractérisé par son nombre quantique n_{final} . Déterminer pour cette série la valeur de n_{final} , à partir de la transition de plus basse énergie. (1 eV correspond à 8066 cm^{-1})

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda} = -13,6 \left(\frac{1}{n_{\text{exc}}^2} - \frac{1}{n_{\text{final}}^2} \right)$$

1^{ère} hypothèse $n_{\text{final}}=3$ (on sait que $n \geq 3$ car la série est dans l'infrarouge)

$$-13,6 \left(\frac{1}{16} - \frac{1}{9} \right) \times 8066 = 5333\text{cm}^{-1}$$

donc l'hypothèse n est pas valable

2^{ème} hypothèse $n_{\text{final}}=4$

$$-13,6 \left(\frac{1}{25} - \frac{1}{16} \right) = 2468\text{cm}^{-1} \text{ l'hypothèse est correcte.}$$

5-4-4 Identifier pour les autres transitions les états électroniques excités.

$$5 \rightarrow 4 \quad 2468\text{cm}^{-1}$$

$$6 \rightarrow 4 \quad 3809\text{cm}^{-1}$$

$$7 \rightarrow 4 \quad 4617\text{cm}^{-1}$$

6 Structure électronique des atomes – Famille des alcalins (25 minutes)

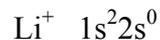
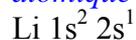
6-1 Rappeler les règles qui permettent d'établir la configuration électronique d'un élément dans son état fondamental.

Principe d'exclusion de Pauli

Principe de l'aufbau et règle de Klechkovski

Règle de Hundt

6-2 Quelles sont les configurations électroniques du lithium Li et de l'ion Li^+ , le numéro atomique de Li étant égal à 3 ?



6-3 L'énergie d'un niveau électronique d'un atome polyélectronique peut se mettre sous la forme $E_{n,l} = -13,6 Z_{n,l}^*{}^2/n^2$: l'énergie est alors donnée en eV, $Z_{n,l}^*$ est la charge effective, elle prend des valeurs différentes pour chacune des sous couches électroniques. L'énergie électronique totale d'un atome est alors la somme des énergies des différents électrons.

6-3-1 Exprimer l'énergie électronique totale de Li et de Li^+ .

$$E_{\text{(totale)}}(\text{Li}) = 2 \times E(1s) + E(2s)$$

$$E_{\text{(totale)}}(\text{Li}^+) = 2E(1s)$$

6-3-2 En déduire l'expression de l'énergie de première ionisation du lithium.

$$I = E_{\text{(totale)}}(\text{Li}^+) - E_{\text{(totale)}}(\text{Li}) = -E(2s)$$

6-3-3 La valeur expérimentale de l'énergie de première ionisation de Li est de 5,4 eV. En déduire la valeur de $Z_{n,l}^*$ pour l'électron de valence du lithium.

$$I = 5,4 \text{ eV} = 13,6 \times \frac{Z_{2s}^*{}^2}{4} \quad \text{d'où } Z = 1,26$$

6-4 Quelles sont les valeurs des numéros atomiques des membres suivants de la famille des alcalins : Na, K, Rb et Cs, classés ici selon les valeurs croissantes de Z ?

Li	Na	K	Rb	Cs
Z=3	Z=11	Z=19	Z=37	Z=55

6-5 Les énergies de première ionisation de Na, K et Cs sont, dans le désordre, de 4,341 3,894 et 5,138 eV.

6-5-1 Attribuer à chaque élément la bonne valeur d'énergie de première ionisation.

L'énergie d'ionisation diminue de haut en bas de la classification périodique.

Li	Na	K	Rb	Cs
E_i (eV): 5,4	5,138	4,341		3,894

6-5-2 Il manque dans la série précédente la valeur de l'énergie d'ionisation de Rb. Entre quelles valeurs est-elle située ?

$$4,341 \leq I_{\text{Rb}} \leq 3,894 \text{ eV}$$

6-6 Les métaux, qu'ils soient alcalins, alcalino-terreux ou de transition sont utilisés dans les feux d'artifice pour les couleurs qu'ils émettent à l'état excité. Le sodium Na est ainsi responsable d'une émission à 589 nm, le strontium Sr est caractérisé par un spectre d'émission entre 635 et 690 nm, le barium Ba par un spectre d'émission entre 505 et 535 nm, alors que la couleur bleue est apportée par des composés du cuivre, qui émettent généralement entre 420 et 460 nm. Quelles sont les couleurs associées à Na, Ba et Sr ?

Le sodium excité émet une radiation jaune (cf raie D du sodium)

Le barium émet des radiations comprises entre le bleu et le jaune donc vert

Le strontium émet entre le jaune et le rouge dans l'orange

Données	Numéros atomiques	$Z(\text{N}) = 7$	$Z(\text{O}) = 8$	$Z(\text{Cl}) = 17$
	Masses molaires	$M(\text{Cs}) = 133 \text{ g mol}^{-1}$	$M(\text{Br}) = 80 \text{ g mol}^{-1}$	
	Nombre d'Avogadro	$N_A = 6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$		
	Constante de Planck	$h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J s}$		
	Vitesse de la lumière dans le vide	$c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m s}^{-1}$		
	Rydberg	$R_y = 13,6 \text{ eV}$		