

**CHIMIE 1 – IE n°2 - Durée : 2 heures**

**CORRIGE SUCCINCT**

La rédaction attendue pour justifier certaines réponses est celle discutée en TD.

<b>Sur 40 points / Cours</b>													
<b>Exercice 1: Combinons C, N et O sur 12,5 points</b>													
<b>Question</b>	<b>Réponse</b>												
<b>1a</b> <b>Cours</b>	<p>C <math>1s^2 2s^2 2p^2</math>    N <math>1s^2 2s^2 2p^3</math>    O <math>1s^2 2s^2 2p^4</math></p> <p>C <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 15px; height: 15px;"></td></tr></table></p> <p>N <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑</td></tr></table></p> <p>O <table border="1" style="display: inline-table; vertical-align: middle;"><tr><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑↓</td><td style="width: 15px; height: 15px; text-align: center;">↑</td></tr></table></p>	↑↓	↑	↑		↑↓	↑	↑	↑	↑↓	↑↓	↑↓	↑
↑↓	↑	↑											
↑↓	↑	↑	↑										
↑↓	↑↓	↑↓	↑										
<b>1c</b>	L'électronégativité augmente de gauche à droite dans une période												
<b>1d</b>	L'énergie d'ionisation augmente le long de la période mais de façon non régulière Ici N présente une configuration de sous-couche pseudo saturée stable qui augmente son énergie d'ionisation par rapport à O pourtant de numéro atomique supérieur												
<b>2</b>	<div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p style="text-align: center;">10 électrons de valence</p> <p style="text-align: center;"> <math>\ominus \text{C} \equiv \text{O}^{\oplus}</math>    <math>\longleftrightarrow</math>    <math>\boxed{\text{C}} = \bar{\text{O}}</math> </p> <p>règle de l'octet vérifiée pour O ET pour C      octet non vérifié mais électronégativité      mais minimisation de charges et minimisation de charges non respectées</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px; margin-bottom: 5px;"> <p style="text-align: center;">10 électrons de valence</p> <p style="text-align: center;"> <math>\ominus \text{C} \equiv \text{N}</math>    <math>\longleftrightarrow</math>    <math>\boxed{\text{C}} = \text{N}^{\ominus}</math> </p> <p>règle de l'octet vérifiée      octet non vérifié pour O ET pour C      mais électronégativité respectée</p> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 5px;"> <p style="text-align: center;">11 électrons de valence</p> <p style="text-align: center;"> <math>\cdot \text{N} = \bar{\text{O}}</math> </p> <p>règle de l'octet vérifiée pour O et pour N</p> </div> <p style="text-align: center; margin-top: 10px;">Les formes les plus probables sont à gauche</p>												

	N.B Pour CO la longueur de liaison de 113 ppm est en accord avec la forme la plus probable (triple liaison) alors que le moment dipolaire de 0,15D révèle une charge positive sur O mais très faible donc plutôt en accord avec la deuxième).
3	$\left[ \begin{array}{c} \ominus \\   \\ \text{O} \\   \\ \text{C} \equiv \text{N} \\   \\ \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \ominus \\   \\ \text{O} = \text{C} \equiv \text{N} \\   \\ \ominus \end{array} \right]$ <p>La formule la plus probable fait porter la charge négative sur l'oxygène (notion ion ambivalent non exigée)</p> <p>AX<sub>2</sub> donc un angle de 180° autour de C</p> <p>L'électronégativité de O et N étant différente le moment dipolaire global est non nul donc l'ion est polaire</p>
4b	<p>Ag : Z=47 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup><b>5s<sup>1</sup>4d<sup>10</sup></b> préféré à 5s<sup>2</sup>4d<sup>9</sup></p> <p>La configuration électronique de l'ion Argent, par ionisation par perte d'un électron 5s, est stable donc facile à former (cela ne veut pas dire spontanément !)</p>
4c	<p>Même période donc n = 5</p> <p>Mêmes groupes que C, N, O donc configurations en 5s<sup>2</sup>5p<sup>2</sup>, 5s<sup>2</sup>5p<sup>3</sup>, 5s<sup>2</sup>5p<sup>4</sup></p> <p>Soit Sn 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>2</sup> Z= 50</p> <p>Sb 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>3</sup> Z=51</p> <p>Te 1s<sup>2</sup>2s<sup>2</sup>2p<sup>6</sup>3s<sup>2</sup>3p<sup>6</sup>4s<sup>2</sup>3d<sup>10</sup>4p<sup>6</sup>5s<sup>2</sup>4d<sup>10</sup>5p<sup>4</sup> Z=52</p>
5a	$\left[ \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\   \\ \oplus \text{N} \\ // \quad   \\ \text{O} \quad \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\   \\ \oplus \text{N} \\ // \quad   \\ \text{O} \quad \ominus \end{array} \longleftrightarrow \begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{O} \\   \\ \oplus \text{N} \\ // \quad   \\ \text{O} \quad \ominus \end{array} \right]$ <p style="text-align: right;">-1/2</p>
5b	<p>136 pm liaison <math>\sigma_{\text{N-O}}</math></p> <p>angle de 105° &lt; 109,5° géométrie AX<sub>2</sub>E<sub>2</sub></p> <p>126 pm liaison hybride simple-double N-O</p>
	Total

### Exercice 2 Cannelle et anis étoilé (10,5 +6 points)

1	Questions
a)	6 doublets non liants sur les O à ajouter
b)i)	<p>C<sub>1</sub> : AX<sub>3</sub> sp<sup>2</sup> car 3 orbitales sp<sup>2</sup> formées à partir d'une orbitale s et 2 orbitales p de C et une orbitale p non hybridée</p> <p>C<sub>2</sub> AX<sub>3</sub> sp<sup>2</sup></p>

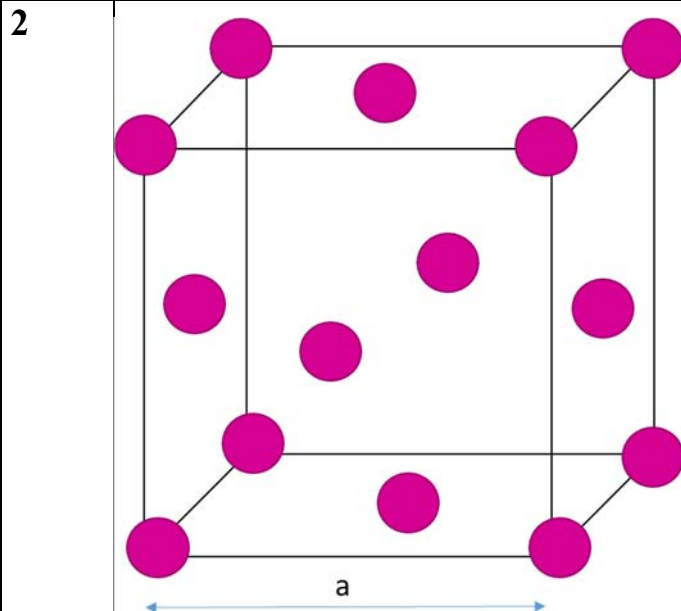
	<p>C3 AX<sub>3</sub> sp<sup>2</sup></p> <p>C4 : AX<sub>4</sub> car 4 sp<sup>3</sup> formée par combinaison de 1 orbitale s et 3 orbitales p</p>
ii)	
iv)	<p>la délocalisation des électrons n'est possible que si les 4 orbitales p des atomes sp<sup>2</sup> sont parallèles il ne peut y avoir rotation autour de C<sub>2</sub>-C<sub>3</sub></p> <p>atomes coplanaires</p>
c)	<p>La double liaison à côté de la liaison a n'est pas conjuguée</p> <p>La libre rotation est possible</p>
d)	<p>Anéthol : 8 électrons π</p> <p><b>para-methoxy cinnamaldehyde</b> : 10 électrons π</p> <p>β-myrcène : 6 électrons π</p>
e)	<p>10 C et 1 O avec chacun 5 OA et 12 H avec 1 OA soit 67 OA donc 67 OM</p> <p>Compter juste si 56OM car 56 OA de <b>valence</b></p>
f)i	<p>Il s'agit de la plus haute orbitale occupée HO et la plus basse vacante BV</p> <p>La différence d'énergie entre les deux est associée à la transition énergétique réalisée lors de l'absorption d'un rayonnement par la molécule et</p> $\Delta E(\text{eV}) = \frac{12400}{\lambda (\text{Å}^\circ)} = \frac{12400}{2600} = 4,77 \text{ eV}$
ii	UV
iii)	<p>Anéthol : 8 électrons π conjugués</p> <p><b>para-methoxy cinnamaldehyde</b> : 10 électrons π conjugués</p> <p>β-myrcène : 6 électrons π mais seulement 4 électrons π conjugués</p> <p>Un effet bathochrome (augmentation de λ<sub>max</sub>) sera observée dans l'ordre croissant</p>

	$\beta$ -myrcene < Anéthol (260nm) < <i>para</i> -methoxy cinnamaldehyde																																								
2	<b>Dosage de l'anéthol -6 points</b>																																								
a)	<p>Question de cours</p> <p><math>A = \epsilon lc = \log(I/I_0)</math> avec</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>\epsilon</math> coefficient d'extinction molaire en <math>\text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{cm}^{-1}</math></li> <li>• <math>l</math> longueur du trajet optique en cm</li> <li>• <math>c</math> la concentration molaire en <math>\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}</math></li> </ul>																																								
b)	<table border="1"> <thead> <tr> <th></th> <th>Etalon 1</th> <th>Etalon 2</th> <th>Etalon 3</th> <th>Etalon 4</th> <th>Etalon 5</th> <th></th> <th></th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td><b>Absorbance</b></td> <td>0,433</td> <td>0,650</td> <td>0,866</td> <td>0,899</td> <td>1,299</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>Volume (<math>\mu\text{L}</math>) de solution <math>S_0</math></b></td> <td>50</td> <td>75</td> <td>100</td> <td>125</td> <td>150</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>C (<math>\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}</math>)</b></td> <td>0,1375</td> <td>0,2063</td> <td>0,2750</td> <td>0,3438</td> <td>0,4125</td> <td></td> <td></td> </tr> <tr> <td><b>A/c</b></td> <td>3,15</td> <td>3,15</td> <td>3,15</td> <td>2,61</td> <td>3,15</td> <td></td> <td></td> </tr> </tbody> </table> <p>Courbe d'étalonnage de l'anéthol à 260 nm</p> <p>Si on écarte la mesure de l'étalon 2 la loi de Beer-Lambert est vérifiée</p> <p><math>A = 3,15 \cdot c</math></p> <p>Rem La méthode algébrique est facile à mener ici car la linéarité est idéale avec un coeff de 3,15 (sauf pour l'étalon 4)</p> <p><math>A = 3,15 \cdot c</math> donc pour S1 <math>c = 0,800 / 3,15 = 0,25396 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1}</math></p> <p>Dans la boisson <math>c = M \cdot 50 \cdot C_{S1} = 1,88 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}</math> proche de la valeur indiquée sur la bouteille (3cs)</p>		Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Etalon 5			<b>Absorbance</b>	0,433	0,650	0,866	0,899	1,299			<b>Volume (<math>\mu\text{L}</math>) de solution <math>S_0</math></b>	50	75	100	125	150			<b>C (<math>\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}</math>)</b>	0,1375	0,2063	0,2750	0,3438	0,4125			<b>A/c</b>	3,15	3,15	3,15	2,61	3,15		
	Etalon 1	Etalon 2	Etalon 3	Etalon 4	Etalon 5																																				
<b>Absorbance</b>	0,433	0,650	0,866	0,899	1,299																																				
<b>Volume (<math>\mu\text{L}</math>) de solution <math>S_0</math></b>	50	75	100	125	150																																				
<b>C (<math>\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}</math>)</b>	0,1375	0,2063	0,2750	0,3438	0,4125																																				
<b>A/c</b>	3,15	3,15	3,15	2,61	3,15																																				

### Exercice 3-Le Nickel sur 11 points

1 Ni, Z = 28  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^8$

2 électrons célibataires



3 Population de la maille :  $8 \cdot (1/8) + 6 \cdot (1/2) = 4$  atomes / maille

4 Soit la masse volumique du Nickel  $\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \cdot M}{V} = \frac{N \cdot M}{N_A \cdot V}$

Avec : N = nombre d'atomes dans la maille

M = masse molaire en g/mol

$N_A$  = Nombre d'Avogadro =  $6,022 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

V = volume de la maille =  $a^3$

Afin de pouvoir déterminer la masse volumique du Nickel, il faut déterminer la valeur du paramètre de maille a.

Sachant que les atomes s'organisent selon un empilement compact où les atomes sont tangents selon la diagonale d'une face :  $4 \times r_{Ni} = a\sqrt{2}$  soit  $a = \frac{4 \times r_{Ni}}{\sqrt{2}} = 351 \text{ pm}$

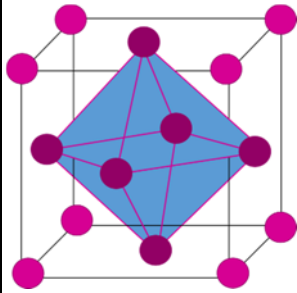
$$\rho = \frac{N \times M}{N_A \times \left(\frac{4 \times r_{Ni}}{\sqrt{2}}\right)^3} = \frac{4 \times 58.7}{6,022 \cdot 10^{23} \times \left(\frac{4 \times 124 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2}}\right)^3} = 9.04 \text{ g.cm}^{-3}$$

5 **Compacité** : pourcentage du volume réellement occupé par les atomes alors assimilés à des sphères par rapport au volume total de la maille

$$\text{Compacité} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi r^3}{a^3} = \frac{4 \times \frac{4}{3} \pi \times 124^3}{351^3} = 74\%$$

6

Site o :  $1 + 12 \times (1/4) = 4$  sites



8 sites t

