

traduction de l'énoncé à l'aide de connaissances

Ex. II : un p'tit atome bien excité

APP, ANA

1. • L'état fondamental est celui de plus basse énergie donc associé au nombre quantique $n = 1$.

Le premier état excité est celui d'énergie immédiatement supérieure à E_1 donc associé au nombre quantique $n = 2$.

Par définition de la série de Balmer, on doit étudier les transitions de type émission (donc $n_{\text{initial}} > n_{\text{final}}$) telles que :

$$n \rightarrow 2 \text{ avec } n \geq 3$$

on n'étudie pas l'absorption 1→2

ANA, REA

• En valeur absolue, l'écart énergétique entre les deux niveaux concernés par la transition est égal au quantum d'énergie transporté par le photon émis.

$$\Delta \mathcal{E}_{n \rightarrow 2} = \mathcal{E}_2 - \mathcal{E}_n = -\frac{13,6}{2^2} + \frac{13,6}{n^2} = 13,6 \cdot \left(\frac{1}{n^2} - \frac{1}{4} \right) \text{ en eV}$$

symbole Δ :
grandeur finale -
grandeur initiale

$$h \cdot \nu_{n \rightarrow 2} = h \cdot \frac{c}{\lambda_{n \rightarrow 2}} = h \cdot c \cdot \sigma_{n \rightarrow 2} = |\Delta \mathcal{E}_{n \rightarrow 2}|$$

en émission, les écarts énergétiques sont négatifs

VAL

avec $1 \text{ eV} \approx 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$; $c \approx 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; $h \approx 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$; $1 \text{ cm}^{-1} = 1 \cdot 10^{-2} \text{ m}^{-1}$.

Exemple de calcul :

voir cours

à connaître

$$\sigma_{3 \rightarrow 2} = \frac{+1,89 \times 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}}{6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s} \times 3,0 \cdot 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}} = \frac{1,89 \times 1,6}{6,63 \times 3,0} \times 10^7 \text{ m}^{-1} \approx 1,52 \cdot 10^6 \text{ m}^{-1}$$

rester raisonnable sur les chiffres significatifs...

COM

... mais attention aux arrondis dans les calculs successifs

REA

• On obtient pour les quatre premières transitions de la série de Balmer :

Transition	$\Delta \mathcal{E}_{n \rightarrow 2} / \text{eV}$	$\Delta \mathcal{E}_{n \rightarrow 2} / \text{J}$	$\sigma_{n \rightarrow 2} / \text{m}^{-1}$	$\sigma_{n \rightarrow 2} / \text{cm}^{-1}$	$\lambda_{n \rightarrow 2} / \text{nm}$
3 → 2	-1,89	$-3,02 \cdot 10^{-19}$	$1,52 \cdot 10^6$	$1,52 \cdot 10^4$	658
4 → 2	-2,55	$-4,08 \cdot 10^{-19}$	$2,05 \cdot 10^6$	$2,05 \cdot 10^4$	487
5 → 2	-2,87	$-4,57 \cdot 10^{-19}$	$2,30 \cdot 10^6$	$2,30 \cdot 10^4$	435
6 → 2	-3,02	$-4,84 \cdot 10^{-19}$	$2,43 \cdot 10^6$	$2,43 \cdot 10^4$	411

COM

APP, ANA

2. • Transition vers l'état le plus proche (1^{er} état excité) : 1 → 2. Le photon absorbé est associé à une onde de longueur d'onde se calculant comme à la question précédente.

On obtient $\lambda_{1 \rightarrow 2} = 122 \text{ nm}$ (domaine des UV).

• Transition vers l'état le plus éloigné (dernier état excité) : 1 → n_{∞} . D'après la formule permettant de calculer l'énergie, cela correspond à une énergie finale tendant vers zéro.

On obtient $\lambda_{1 \rightarrow n_{\infty}} = 91 \text{ nm}$ (domaine des UV).

inférieure à la précédente puisqu'ici l'écart énergétique entre l'état initial et l'état final est maximal

VAL

ANA, VAL

3. Plus on donne de l'énergie à l'atome d'hydrogène, plus son électron s'éloigne de son noyau. À la limite, l'électron n'est plus soumis à l'attraction nucléaire et l'atome a été ionisé.

La seconde transition de la question 2 correspond donc à l'ionisation de l'hydrogène.

interpréter des phénomènes

n augmente, "couche" de plus en plus externe

au delà de Z=18, c'est la position de l'élément dans la CP qui permet de répondre

durée conseillée : 30 min

Ex. IV : plus précieux que l'or, le platine

CÔN, COM 1.1 Un élément chimique est l'ensemble des atomes et des ions monoatomiques dont le noyau possède le même nombre Z de protons : ${}_Z\text{X}$.

c'est Z nombre de protons qui définit un élément chimique; ne pas confondre atome et élément

CÔN, COM 1.2 • Z = 78 est le numéro atomique de l'élément platine (nombre de protons dans le noyau) ; A = 195 est le nombre de masse de cet isotope (nombre de nucléons).

• Un atome ${}^{195}_{78}\text{Pt}$ possède Z = 78 protons, (A - Z) = 195 - 78 = 117 neutrons, A = 195 nucléons. Comme un atome est électriquement neutre, celui-ci possède Z = 78 électrons.

justifier **CÔM**

CÔN, COM 1.3 La classification périodique indique que l'élément platine se situe à la période 6 donc pour l'atome, la couche de valence est $n_{\text{max}} = 6$, dans le bloc d donc la dernière sous-couche à remplir est 5d, dans la 10ème colonne donc l'atome possède 10 électrons de valence. D'où la configuration électronique fondamentale de valence : $6s^2 4f^{14} 5d^8$ pour chacun de ces deux atomes isotopes car la différence entre deux isotopes ne porte pas sur les électrons. **VAL**

Rmq : cette méthode et le programme de BCPST ne permettent pas de prévoir la configuration électronique fondamentale complète $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^8$.

REA 1.4 Cf. ce qui précède pour ces deux atomes, on compte 10 électrons de valence.

CÔN 2.1 L'isotopie est la relation entre deux atomes ou ions monoatomiques du même élément (même nombre de protons) mais différent par leurs nombre de nucléons (donc de neutrons).

CÔN, REA 2.2 Il s'agit de la moyenne des masses molaires M_i des isotopes pondérées par les abondances naturelles relatives x_i :

$$M_{\text{Pt}} = x_{190} \cdot M_{190} + x_{192} \cdot M_{192} + x_{194} \cdot M_{194} + x_{195} \cdot M_{195} + x_{196} \cdot M_{196} + x_{198} \cdot M_{198}$$

Les masses molaires des isotopes peuvent s'identifier à leur nombre de masse A_i .

D'où :

$$M_{\text{Pt}} \approx 13 \times 10^{-4} \times 190 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 78 \times 10^{-4} \times 192 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,329 \times 194 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,338 \times 195 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,252 \times 196 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} + 0,0719 \times 198 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{Pt}} \approx 195 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

bien remarquer que les abondances sont données ici en pourcentage

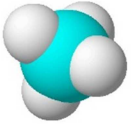
APP

il est normal de trouver M voisine de celles des isotopes les + abondants

VAL

donner le résultat avec un nombre raisonnable de chiffres significatifs

CÔM

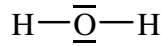


Ex. I : autour de l'eau

décompte indispensable

ANA, REA

1. • Molécule d'eau H₂O : 2 × 1 + 6 = 8 électrons de valence soit 4 paires à répartir.



On vérifie les règles du duet (pour H) et de l'octet (pour O).

s'autocontrôler aussi svt que possible

On vérifie les charges formelles : $q_{\text{H}} = 1 - (2 / 2) = 0$ et $q_{\text{O}} = 6 - (4 + 4 / 2) = 0$

• La molécule est donc de type **OX₂E₂**, on en déduit une **disposition tétraédrique** des quatre paires de valence autour de l'atome d'oxygène et une **molécule coudée autour de cet atome central**.

"disposition" pour les doublets, "géométrie" pour les atomes

CON, VAL

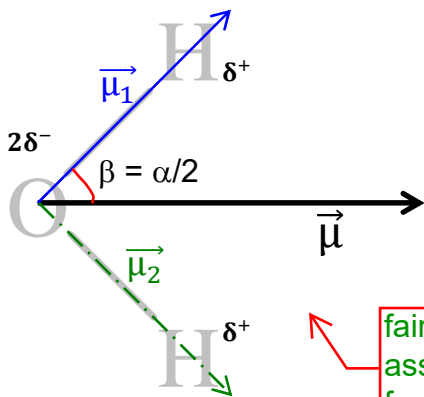
2. L'angle valenciel mesuré est **inférieur** à l'angle idéal de 109,5 ° prévu par la méthode VSEPR. Cela est dû au fait que la répulsion entre deux paires non liantes (nl) est la **plus intense**. L'angle entre les deux paires nl va **s'ouvrir** au détriment de tous les autres angles, notamment l'angle valenciel, qui se **referme**.

question classique

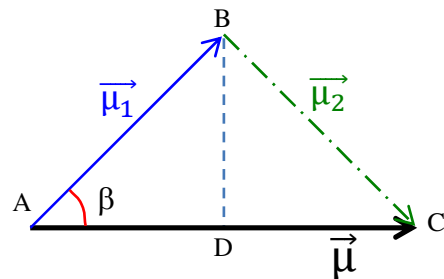
CON, ANA, REA

3. • Le moment dipolaire de la molécule (donné dans l'énoncé) est la somme vectorielle des moments dipolaires des deux liaisons (que l'on recherche) :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu}_1 + \vec{\mu}_2$$



REA, APP



faire un ou des schémas assez grands et lisibles pour faciliter l'étude géométrique

Les moments dipolaires de liaison ont pour **direction celle de la liaison O-H** et pour **sens** celui **de O** (atome **le plus électro-négatif** donc de charge partielle négative) **vers H** (de charge partielle positive).

notations définies sur les schémas

ANA

• Les deux liaisons sont **identiques** donc $\|\vec{\mu}_1\| = \|\vec{\mu}_2\|$ et $AB = BC$. ABC est un triangle isocèle de hauteur et médiatrice (BD). Le triangle ABD est rectangle en D.

Il vient :

$$\|\vec{\mu}\| = AC = 2 \times AD = 2 AB \cdot \cos \beta = 2 \|\vec{\mu}_1\| \cdot \cos \beta$$

$$\|\vec{\mu}_1\| = \frac{\|\vec{\mu}\|}{2 \cos \beta}$$

projection du vecteur mu_1 sur (AC)

Application numérique :

$$\|\vec{\mu}_1\| = \frac{1,85 \text{ D}}{2 \cos\left(\frac{105}{2}\right)} \approx 1,52 \text{ D} \text{ soit environ } 5,08 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$$

CON, REA 4. Par définition d'un moment dipolaire de liaison : $\|\vec{\mu}_1\| = |q| \cdot \ell_{OH} = \delta \cdot e \cdot \ell_{OH}$
D'où

voir cours pour e

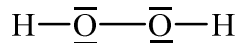
$$\delta = \frac{\|\vec{\mu}_1\|}{e \cdot \ell_{OH}}$$

$$\delta = \frac{5,08 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}}{1,6 \times 10^{-19} \text{ C} \times 1,00 \times 10^{-10} \text{ m}} = \frac{5,08}{1,6} \times 10^{-1} \approx 0,317$$

Le pourcentage d'ionicité des liaisons O–H dans la molécule d'eau est environ 31,7 %.

décompte indispensable

ANA, REA 5. • Molécule de peroxyde d'hydrogène H_2O_2 : $2 \times 1 + 2 \times 6 = 14$ électrons de valence soit 7 paires à répartir.



On vérifie les règles du duet (pour H) et de l'octet (pour O).

s'autocontrôler aussi svt que possible

On vérifie les charges formelles : $q_{\text{H}} = 0$ et $q_{\text{O}} = 0$ comme vu en 1.

VAL

• La molécule est donc de type OX_2E_2 autour de chaque atome d'oxygène. On en déduit une disposition tétraédrique déformée des quatre paires de valence et une molécule coudée autour chaque atome d'oxygène (angle valenciel inférieur à $109,5^\circ$).

nom officiel. La liaison peroxy est la liaison simple O–O

pour les mêmes raisons que dans le cas de la molécule d'eau

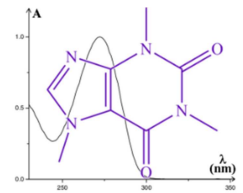
VAL

même environnement électronique que dans l'eau, on peut gagner du temps

APP

durée conseillée : 35-40 min

cf. doc + connaissances de 1èreS, les produits sont H₂O et CO₂. S'occuper de l'élément O en dernier



APP, CON, REA

Ex. III : plus fort que Iron man : l'α-irone
1. Équation de la réaction de combustion totale :



APP, ANA

2. La masse molaire s'exprime par :

$M_A = x \cdot M_C + y \cdot M_H + z \cdot M_O = 12x + y + 16z = 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$, paire donc y, nombre d'atomes d'hydrogène, est pair.

la seule info disponible et reliée à la formule brute donc à y est M

APP, ANA, REA

3. On utilise les résultats expérimentaux et la définition donnée au document 3.

citer les docs utilisés

$$\text{Pour le carbone : } w_C = \frac{m_C}{m_A} = \frac{n_C \cdot M_C}{m_A} = \frac{n_{CO_2} \cdot M_C}{m_A} = \frac{m_{CO_2} \cdot M_C}{M_{CO_2} \cdot m_A} = \frac{30,83 \text{ mg} \times 12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{44 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10,32 \text{ mg}} \approx 0,815$$

soit **81,5%**.

les unités doivent être cohérentes entre elles

$$\text{Pour l'hydrogène : } w_H = \frac{m_H}{m_A} = \frac{n_H \cdot M_H}{m_A} = \frac{2n_{H_2O} \cdot M_H}{m_A} = \frac{2m_{H_2O} \cdot M_H}{M_{H_2O} \cdot m_A} = \frac{2 \times 9,91 \text{ mg} \times 1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{18 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \times 10,32 \text{ mg}} \approx 0,107$$

soit **10,7%**.

CON

Le pourcentage massique en oxygène ne peut être obtenu **que** par différence :

$$w_O = 1 - w_C - w_H = 1 - 0,922 \approx 0,078 \text{ soit } \mathbf{7,8\%}$$

car cet élément provient de A et du dioxygène

ANA, REA

4. On raisonne sur **une mole** du composé A C_xH_yO_z.

Une mole de A, de masse $m'_A = n_A \cdot M_A$, contient x mol de C, y mol de H et z mol de O.

Calculons ces nombres de moles :

$$x = \frac{m_C}{M_C} = \frac{w_C \cdot m'_A}{M_C} = \frac{w_C \cdot n_A \cdot M_A}{M_C} = \frac{0,815 \times 1 \text{ mol} \times 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{12 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 13,99 \text{ mol}$$

$$y = \frac{m_H}{M_H} = \frac{w_H \cdot m'_A}{M_H} = \frac{w_H \cdot n_A \cdot M_A}{M_H} = \frac{0,107 \times 1 \text{ mol} \times 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{1 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 22,04 \text{ mol}$$

$$z = \frac{m_O}{M_O} = \frac{w_O \cdot m'_A}{M_O} = \frac{w_O \cdot n_A \cdot M_A}{M_O} = \frac{0,078 \times 1 \text{ mol} \times 206 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}}{16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}} \approx 1,01 \text{ mol}$$

en partant de la définition et en y faisant apparaître les infos disponibles

APP

Loi de Dalton (document 4) : les éléments se combinent selon des rapports simples **de nombres entiers**.

VAL

Il est donc ici raisonnable d'arrondir à l'entier le plus proche : **x = 14 mol, y = 22 mol** et **z = 1 mol**.

trouver des nombres éloignés d'un entier est suspect: vérifier ses calculs

Comme une mole de A contient N_A molécules, on en déduit qu'une molécule d'α-irone contient **14** atomes de carbone, **22** atomes d'hydrogène et **1** atome d'oxygène.

La formule brute de l'α-irone A est donc **C₁₄H₂₂O**.

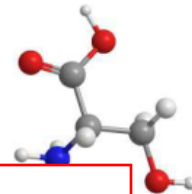
non exigible

5. D'après la formule du cours, il y a **quatre** insaturations.

"2" car une molécule d'eau contient 2 atomes H donc fois plus d'hydrogène que d'eau. Voir aussi tableau d'avancement de la réaction H₂O=2H+O

si 1ère démonstration détaillée pour A, on peut aller + vite pour B

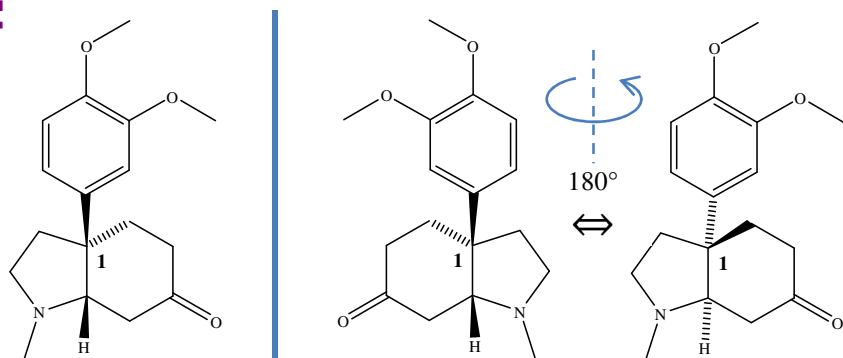
durée conseillée: 20-25 min



Ex. III : la stéréochimie, quelle torture, je déprime !

APP,
REA,
VAL

1. La (-)-mésembrine A est **non** superposable à son image spéculaire :



Miroir plan

A est donc une molécule **chirale**.
Il en est **de même** pour la molécule B.

schémas et diagrammes aident souvent à exploiter les infos extraites de l'énoncé

APP,ANA

expliciter, à l'attention du correcteur, les nouvelles notations utilisées

COM

ne pas se tromper sur l'identification des C* ou sur celle des liaisons doubles stéréogènes (Z/E)

APP,
CON

ANA,
VAL

2. A possède **deux** atomes de carbone **asymétriques** (*) mais **aucune** liaison double **stéréogène**. On prévoit au maximum $2^2 = 4$ **stéréomères de configuration**. Il n'y a **pas** dans cette molécule de symétrie ou de blocage configurationnel pouvant réduire ce nombre.

à ne pas oublier dans la réponse

penser à le vérifier

Règles C.I.P appliquées aux substituants de C₁* :

C₂ (N,C₃,H) > C_{Ar} (C,C,C) > C₇ (C₈,H,H) > C₆ (C₅,H,H)

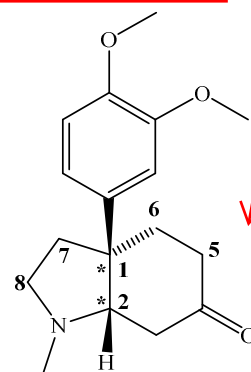
rang 3: ↳ (N,H,H) ↳ (C₄,H,H)

C₁ possède une configuration absolue **S** (C₆ en arrière du plan).

Autotest pour C₂* :

N > C₁ (C₆,C₇,C_{Ar}) > C₃ (C₄,H,H) > H

C₂ possède une configuration absolue apparente R donc une configuration absolue réelle **S** (H en avant du plan).



Numérotation arbitraire

classement indispensable pour justifier la réponse

COM

ANA,
VAL

3. D'après les règles C.I.P, C est prioritaire devant H. Les deux substituants prioritaires (les côtés de cycle) sont du **même** côté de la double liaison. Celle-ci possède donc la **configuration Z**.

L'isomère géométrique n'existe **probablement pas** car dans la configuration E, il y a un plus grand **éloignement** des chaînes carbonées non compatible avec le cycle à 6 chaînons. On dit que la configuration de la double liaison C=C intracyclique est **bloquée** par le cycle.

pour une double liaison, on ne parle pas de "configuration absolue" mais de "configuration"

CON,
COM

il faudrait que le cycle soit plus grand pour que la configuration ne soit pas bloquée

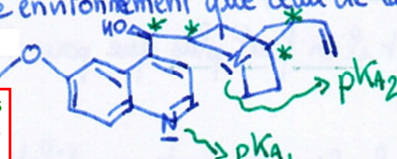
durée conseillée: 35-40 min

ne pas se tromper en recopiant une formule donnée par un énoncé, connaître la règle de l'octet et ne pas confondre un acide et une base



Ex. IV : je me pique de réussir cette extraction

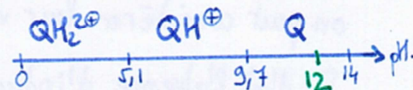
CON, APP, ANA 1) Des 3 bases étudiées, l'aniline est la seule stabilisée par mésomérie: $\left\{ \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 \leftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{=N}^-\text{H}^+ \right\}$
 C'est donc la moins réactive (le doublet de l'azote est peu disponible) donc la moins forte donc un pKa plus faible pour le couple anilinium/aniline que celui des 2 autres. voir 2ème année

CON, APP, ANA 2) Les 2 sites basiques sont les azotes (N doublet non liant) et non l'oxygène de l'alcool ou celui de l'étheroxyde (pKa des couples inférieurs à zéro dans une échelle généralisée).
 L'azote dans le cycle aromatique a le même environnement* que celui de la pyridine. L'azote dans le bicyclic a le même environnement* que celui de la triéthylamine (amines tertiaires).
 D'où l'attribution:  (Rmq: les différences sont dues aux effets de solvation notamment.)

* électronique

lire attentivement l'énoncé (conditions chimiques, phase gardée pour l'étape suivante...)

CON, COM 3) Dans une ampoule à décanter, la phase liquide inférieure est la plus dense (ici la phase organique car $\rho_{\text{DCM}} > \rho_{\text{H}_2\text{O}}$). Voir aussi en TP le test à la "goutte" d'eau.

CON, APP, ANA 4) A: en milieu acide fort, la quinine sera sous la forme QH_2^{2+} . 
 Ce cation est plus soluble dans l'eau que dans le DCM (solvant moins polaire et aussi moins dispersant). La quinine est donc majoritairement dans la phase aqueuse.

* B: la soude (base forte dans l'eau) transforme QH_2^{2+} en Q peu soluble dans l'eau du fait de son squelette carboné assez grand. Q est plus soluble dans le DCM (polaire aprotique) que dans l'eau (polaire protique) car du point de vue interactions inter moléculaires, Q ressemble davantage au DCM qu'à l'eau.
 Avant l'extraction, Q est le solide qui trouble la phase aqueuse.

justification COM

CON, APP, COM 5) D'après son point de fusion, on obtient la quinine à l'état solide ($\rho_{\text{labo}} < \rho_{\text{fus}}$). On peut l'identifier en mesurant ρ_{fus} à l'aide d'un banc Koffler ou par CCM si on dispose d'un témoin.

CON, REA Rendement: on obtient 100mg de quinine à partir de 7g d'écorce: $r = \frac{0,100}{7} \approx 0,014$ soit 1,4% environ. lecture de l'énoncé APP

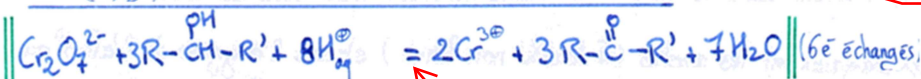
bien savoir repérer les C*

CON, ANA 6) La quinine possède 4 atomes de carbone asymétriques (voir formule). Les propriétés biologiques et biochimiques d'un composé dépendent très souvent de sa configuration. Synthétiser le "bon" stéréomère de configuration de la quinine améliore le rendement de la voie synthétique d'obtention de la quinine. C'est un progrès puisque la voie d'extraction donne de faibles rendements.

APP, CON, REA 7. L'ion dichromate oxyde les alcools secondaires en cétones:
 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightleftharpoons 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$ (x1)
 $\text{R}-\text{CH}(\text{OH})-\text{R}' \rightleftharpoons \text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}' + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ (x3)

pour ce genre de questions ouvertes, il faut répondre en tenant compte du contexte de l'exo

des points à prendre sur ce genre de questions



il faut écrire les demi-équations avant l'équation globale