

DEVOIR SURVEILLE de CHIMIE

Année : 1996

2^{ème} année de 1^{er} cycle.

Date du D.S. : Vendredi 15 novembre 1996

Durée : 4 heures de 8h. à 12h.

*Les PARTIES A et B sont à traiter sur des COPIES SEPARÉES.
Toutes les CALCULETTES autorisées.
Tous documents autorisés.*

PARTIE A (10 points)

Exercice I 2 points

Un empilement compact d'atomes (notés A) peut être décrit par un système cristallin cubique avec un réseau F.

Que cela suppose-t'il quant à l'agencement spatial de ces atomes les uns vis à vis des autres.

Donner la formule brute et le nombre de motifs par maille ayant cette formulation dans les cas suivants :

- SEULS les sites octaédriques sont occupés par des atomes (notés B).
- SEULS les sites tétraédriques sont occupés par des atomes (notés C).
- les sites tétraédriques sont occupés par des atomes (notés C) et les sites octaédriques sont occupés par des atomes (notés B).

Exercice II 3 points

Un composé formé de silicium et d'oxygène cristallise dans le système cristallin cubique réseau F avec un paramètre $a = 7.13 \text{ \AA}$.

Les atomes (hors translations de maille ou de réseau) sont placés aux coordonnées suivantes :

atome	x	y	z	atome	x	y	z
Si ₁	0	0	0	Si ₂	1/4	1/4	1/4
O ₁	1/8	1/8	1/8	O ₂	1/8	3/8	3/8
O ₃	3/8	1/8	3/8	O ₄	3/8	3/8	1/8

Déterminer :

- L'ensemble atomique.
- la formule du composé et le nombre de motifs ayant cette composition par maille.

- 3) le polyèdre de coordination du silicium dans cette structure (il est indispensable de tracer la projection de cette structure suivant l'axe c).
 4) la valeur des distances Si - O dans ce composé.

Exercice III 5 points

Hors le calcul des valeurs numériques, les diverses questions sont indépendantes.

Il est beaucoup fait mention de l'amiante dans la presse actuellement. Mais il est très rare que celle-ci l'aborde sous l'angle de ses composants et de leurs natures structurales.

L'amiante est un minéral naturel extrait en carrières qui se présente sous la forme de fibres. Agglomérées et pressées ou projetées avec un liant, elles forment un matériau isolant très performant mais non dénué de toxicité.

Dans l'exercice suivant, il vous est demandé d'étudier l'un des éléments constitutifs de ce minéral naturel : l'orthochrysotile qui a pour formule brute $Mg_x Si_y O_z H_t$; les données suivantes vous permettront de déterminer les valeurs de x, y, z, t et la nature des polyèdres qui s'enchainent pour constituer l'orthochrysotile.

L'orthochrysotile cristallise dans le système cristallin orthorhombique avec un réseau C.

Les paramètres de la maille cristalline sont :

$$a = 9.25 \text{ \AA} \quad b = 5.34 \text{ \AA} \quad c = 14.2 \text{ \AA}$$

Les symétries internes à la maille imposent le groupe spatial N°36 ($Cmc2_1$) qui se traduit par les positions générales équivalentes suivantes :

$$(0, 0, 0; 1/2, 1/2, 0) + 8 (x, y, z; -x, y, z; -x, -y, 1/2+z; x, -y, 1/2+z)$$

Les positions des atomes indépendants sont :

atome	x	y	z	atome	x	y	z
Mg ₁	0	0.833	0.233	Mg ₂	1/6	1/3	0.233
Si	1/6	2/3	0				
O ₁	0	2/3	0	O ₂	1/4	0.417	0
O ₃	1/6	2/3	0.160	O ₄	0	1/6	0.160
O ₅	0	1/2	0.304	O ₆	1/6	0	0.304

(les RX ne permettent pas de positionner les Hydrogènes contenus dans la maille)

1) Démontrer algébriquement :

- que l'origine n'est pas centre de symétrie
- que le plan (b,c) est un plan miroir
- que l'axe c n'est pas un axe de rotation d'ordre 2
- que l'axe c est un axe de rotation complexe constitué d'un axe d'ordre 2 suivi d'une translation de 0.5 maille suivant cet axe.

PARTIE B (10 points)

Exercice I

Le tableau suivant regroupe les énergies de première ionisation des éléments de la ligne du lithium.

Eléments	Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Potentiel ionisation	5.4	9.3	8.3	11.3	14.5	13.6	17.4	21.6

- Expliquer la tendance générale de la variation de cette énergie
- Quel modèle permet d'en rendre compte globalement ?
- Il existe cependant des anomalies, lesquelles ? Proposer une explication.

Exercice II

Ecrire les formules de LEWIS les plus probables pour les composés suivants :

AlCl_3	$[\text{AlCl}_4]^-$	$[\text{ClO}_4]^-$	$[\text{ClO}_3]^-$	$[\text{ClO}]^-$	Cl^-
-----------------	---------------------	--------------------	--------------------	------------------	---------------

En déduire celle des acides correspondants :

HClO_4	HClO_3	HClO	HCl
-----------------	-----------------	---------------	--------------

Remarque : vous représenterez la totalité des cases quantiques (vide et pleine)

- sous forme de rectangle vide si aucun électron n'occupe cette case
- sous forme de rectangle plein si deux électrons occupent cette case

Exercice III

A l'aide des constantes d'écran de SLATER, pour Mg et Br, calculer :

- l'énergie d'un électron sur la sous couche périphérique (E_i)
- l'énergie d'ionisation (I)
- l'énergie d'affinité électronique (A)
- l'électronégativité (χ)

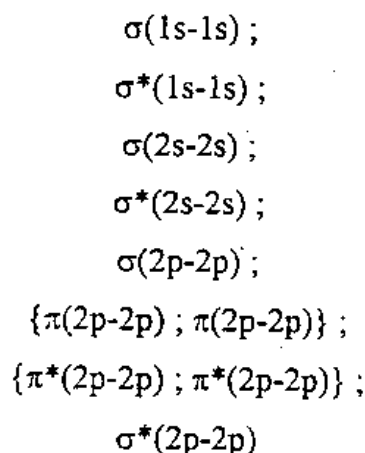
Que peut on déduire QUALITATIVEMENT comme relation entre (E_i) et (χ) ?

Exercice IV

On considère la molécule d'^{oxy}hydrogène O_2

- Donner sa représentation en modèle de LEWIS
- Cette représentation est elle compatible avec le fait que l'oxygène moléculaire est paramagnétique dans son état fondamental ?

- Donner son diagramme d'énergie moléculaire, sachant que l'ordre des niveaux énergétiques est :



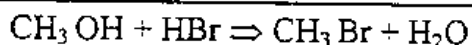
- Remplir les niveaux et indiquer si ce modèle explique le caractère paramagnétique de la molécule de O_2 dans son état fondamental.
- Le premier niveau excité de la molécule O_2 est diamagnétique. Proposer un remplissage qui rend compte de cet état.
- Que peut on en déduire quant à l'hybridation des atomes d'oxygène ?

Exercice V

Pour les formes de LEWIS, vous utiliserez la même systématique que dans l'exercice I.

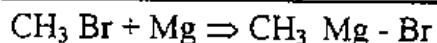
La préparation d'un acide carboxylique à partir d'un alcool peut se faire en 4 étapes suivant une méthode proposée par GRIGNARD.

Etape 1



- Ecrire $CH_3 Br$ et $CH_3 OH$ en formule de LEWIS
- Préciser l'hybridation de chaque atome dans cette réaction.
- Préciser la polarité des liaisons C - Br et C - O
- Donner le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des liaisons C - Br et C - O
- Dessiner $CH_3 Br$ et $CH_3 OH$ dans l'espace.

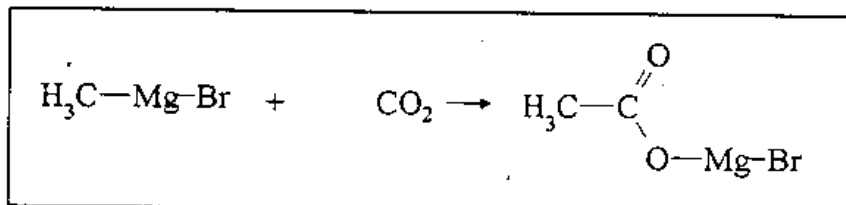
Etape 2



- Ecrire $CH_3 Mg - Br$ en formule de LEWIS
- Sachant que C - Mg - Br est linéaire, préciser l'hybridation de chaque atome dans cette réaction.
- Préciser la polarité des liaisons C - Mg et Mg - Br
- Donner le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des liaisons C - Mg et Mg - Br

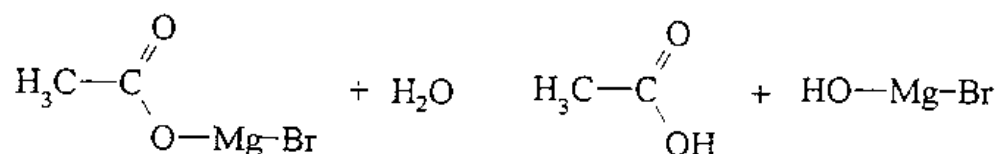
- Dessiner CH_3MgBr dans l'espace.
- Comparer la polarité portée par le carbone dans CH_3Br et CH_3MgBr

Etape 3



- Ecrire CO_2 en formule de LEWIS
- Préciser l'hybridation de chaque atome dans cette réaction.
- Préciser la polarité de la liaison C - O
- Sachant que O - Mg - Br est linéaire, donner le diagramme d'énergie des orbitales moléculaires des liaisons C - O , C = O , Mg - O
- Dessiner $\text{CH}_3-\text{CO}-\text{OMgBr}$ dans l'espace.

Etape 4



- Ecrire CH_3COOH en formule de LEWIS
- Préciser l'hybridation de chaque atome dans cette réaction.
- Dessiner CH_3-COOH dans l'espace.

* * * * *