

 **DS Chimie 3** 

Durée : 2h

CALCULATRICES INTERDITES

Quelques consignes pour bien démarrer :

- Parcourir rapidement l'ensemble de l'énoncé afin de repérer les parties que vous pouvez aborder facilement.*
- Ne restez pas trop longtemps bloqué sur une question.*
- Les résultats doivent être encadrés ou soulignés sinon ils ne seront pas pris en compte.*
- On prendra bien soin, quand cela est possible, de donner le résultat sous la forme d'une expression littérale en fonction des données de l'énoncé, puis ensuite de faire l'application numérique.*



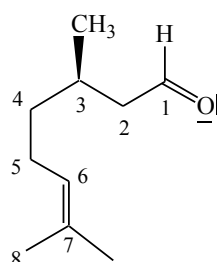
Exercice 1 : Quelques composés odorants (1h conseillée)

Les composés musqués sont couramment utilisés en parfumerie pour leur odeur propre et pour leur effet fixateur. Les muscs naturels, dont le prix de revient est très élevé, sont peu utilisés de nos jours. Les progrès considérables de la chimie organique ont permis de synthétiser en quantités importantes des muscs synthétiques appartenant à neuf familles chimiques différentes.

En parfumerie, quatre produits odorants d'origine animale sont utilisés : la civétone, la muscone, l'ambre gris et le castoréum.

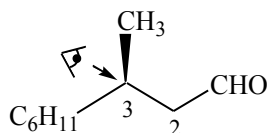


Le (+)-citronellal est une substance naturelle permettant la synthèse de la muscone et dont la structure est donnée ci-dessous :

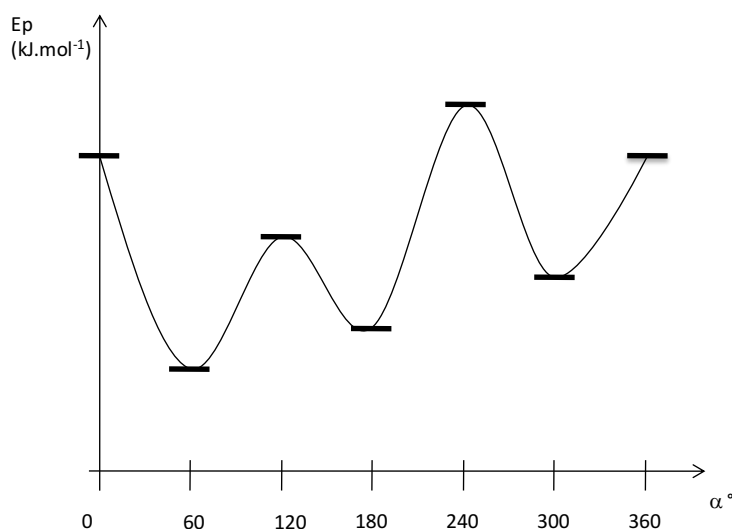


Le pouvoir rotatoire spécifique pour la raie D du sodium à 25°C du (+)-citronellal vaut : $[\alpha] = + 40 \text{ } ^\circ \cdot \text{dm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{L}$. Sa température d'ébullition vaut $T_{\text{eb}} = 206 \text{ } ^\circ \text{C}$.

- Déterminer le stéréo-descripteur (la configuration absolue) du carbone asymétrique du (+)-citronellal en justifiant (**l'arborescence est attendue** et les ordres de priorité doivent être clairement indiqués).
- Représenter cette molécule en projection de Newman selon l'orientation $\text{C}_3 \rightarrow \text{C}_2$ proposée ci-dessous (on respectera la conformation ci-dessous) :



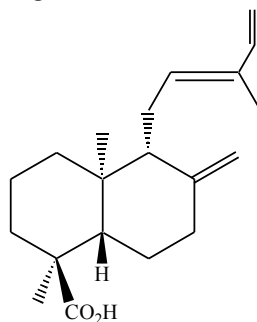
- On note α l'angle dièdre entre la liaison $\text{C}_3\text{-CH}_3$ et la liaison $\text{C}_2\text{-CHO}$. L'analyse conformationnelle de cette molécule donne une courbe d'énergie potentielle en fonction de l'angle α ci-dessous.



Repérer cet angle α sur la projection de Newman de la question 2. Justifier brièvement les positions énergétiques relatives des différentes conformations correspondant aux extrema ($\alpha = 0^\circ, 60^\circ, 120^\circ, 180^\circ, 240^\circ$ et 300°). Les deux principaux arguments utilisés seront cités **de manière claire**.

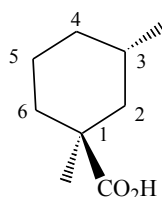
4. Après avoir rappelé la définition d'un composé chiral, précisez si le (+)-citronellal est une molécule chirale.
5. Expliquer la signification du (+) dans le (+)-citronellal (nom de la propriété à laquelle cela fait référence et signification).
6. Représenter le (-)-citronellal en justifiant brièvement.
7. Indiquer la valeur de la température d'ébullition $T'_{\text{éb}}$ du (-)-citronellal et celle de son pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha']$ en justifiant la réponse.
8. On réalise un échantillon contenant 0,40 mol d'un mélange de (+)-citronellal et de (-)-citronellal dans 1,0 L d'hexane. On introduit cette solution dans un tube de longueur $L = 1,0$ dm. On mesure un angle $\alpha = 8,0^\circ$. En déduire la composition du mélange (concentrations molaires $C_{(+)}$ et $C_{(-)}$ des deux espèces dans le mélange).
9. Comment s'appelle la méthode consistant à séparer le (+)-citronellal du (-)-citronellal d'un mélange ? Quel est le principe de cette méthode (il peut être judicieux de faire un organigramme clair pour répondre) ?

Un des intermédiaires de synthèse de l'ambre gris est donné ci-dessous.



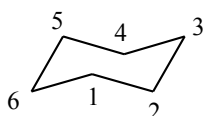
10. Quelle est la seule double liaison présentant une possibilité de stéréoisomérie de configuration ? Donner sa configuration en justifiant (il n'est pas nécessaire de faire l'arborescence).

On retrouve dans cette molécule un motif correspondant au cyclohexane A ci-contre :



Cyclohexane A

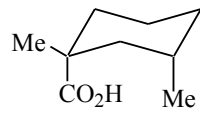
11. Déterminer les stéréo-descripteurs (les configurations absolues) des carbones asymétriques de A (les arborescences ne sont pas attendues, mais les ordres de priorité doivent être clairement indiqués).
12. Compléter la représentation chaise ci-dessous du cyclohexane A en respectant la numérotation proposée. La configuration ne doit pas être modifiée.



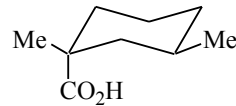
13. Compléter les deux représentations ci-dessous du cyclohexane substitué A. La configuration ne doit pas être modifiée.



14. Quelle est la relation d'isomérisie entre le cyclohexane A et la molécule 1 ci-dessous ? Entre le cyclohexane A et la molécule 2 ci-dessous ? Justifier.

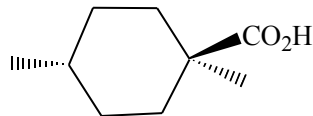


Molécule 1



Molécule 2

Soit le cyclohexane B représenté ci-dessous :



Cyclohexane B

15. Quelle est la relation d'isomérisie entre A et B ?
16. Combien le cyclohexane B possède-t-il de carbones asymétriques ?
17. Dessiner B et tous les stéréo-isomères de configuration de B (selon le même mode de représentation que celui proposé ci-dessus) et préciser :
- La relation de stéréo-isomérisie entre eux.
 - Lequel (lesquels) est chiral (sont chiraux).

Exercice 2 : Le Tungstène (environ 30 min conseillées)

L'élément

Le tungstène est un élément chimique de symbole W (de l'allemand Wolfram) et de numéro atomique $Z = 74$. Son nom provient du suédois « tung » (lourd) et « sten » (pierre) et signifie donc « pierre lourde ».

On trouve essentiellement dans la nature quatre isotopes de tungstène, de nombre de masse $A = 182, 183, 184$ et 186 . L'isotope le plus abondant est ^{184}W (abondance : 30,6 %) et le moins abondant est ^{183}W (abondance : 14,3 %).

La masse molaire du tungstène naturel vaut $M = 183,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$.



Les utilisations

Le carbure de tungstène, ou sous-carbure de tungstène, est présent dans les filaments d'ampoules électriques, les tubes cathodiques et les électrodes des fours à arc. La grande résistance du tungstène aux hautes températures en fait également un élément prisé dans le domaine spatial. Très dense, il entre dans la composition d'alliages, notamment d'aciers, utilisés dans l'armement ou pour fabriquer des poids. Les alliages au tungstène datent de la fin du XIXème siècle. Les pièces d'usure dans les outils à haute vitesse incorporent souvent du tungstène. Cet élément est également employé comme pigment ou comme catalyseur, ou encore comme ingrédients dans certains superalliages. Les outils au carbure de tungstène datent des années 1920.

- Nommer et énoncer les trois règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental.
- Donner la configuration électronique de l'atome de tungstène dans son état fondamental en suivant les règles précédentes et en mettant entre crochets le gaz noble précédent afin de simplifier l'écriture.

3. En réalité, le tungstène est une exception : il ne suit pas exactement les règles précédentes et possède un électron ns de moins que prévu et un électron (n-1) d de plus que prévu (n désigne le nombre quantique principal maximal). Donner la nouvelle configuration électronique et expliquer pourquoi celle-ci est favorisée par rapport à celle de la question 2.

Dans la suite, les questions porteront sur la configuration obtenue à la question 3.

4. Combien un atome de tungstène possède-t-il d'électrons de valence ? Lesquels ?
5. Combien un atome de tungstène possède-t-il d'électrons célibataires? Lesquels ?
6. Donner un quadruplet possible de nombres quantiques pour caractériser un des électrons de valence de l'atome de tungstène.
7. Donner la configuration électronique des ions suivants : W^+ , W^{2+} et W^{3+} . Selon vous, lequel de ces ions est le plus stable ? Justifier.
8. Donner, en justifiant brièvement, la place du tungstène dans la classification périodique (colonne, période, bloc)
- On considèrera dans la suite que les 4 isotopes cités dans le texte sont les seuls isotopes qui existent pour l'atome de tungstène.
9. Rappeler la définition du terme isotope.
10. Donner la composition d'un atome de tungstène ${}_{184}W$ (électrons, protons, neutrons).
11. A l'aide des données du texte, déterminer comment calculer les abondances naturelles des isotopes 182 et 186 du tungstène, notées respectivement x_{182} et x_{186} . Vous donnerez la (ou les) équations à résoudre, sans faire l'application numérique.

Exercice 3 : Approche documentaire (environ 30 min conseillées)

Données :

$$1 \text{ eV} = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ J} ;$$

$$\text{Nombre d'Avogadro} : N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1} ;$$

$$\text{Constante de Planck} : h = 6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J.s} ;$$

$$\text{Charge élémentaire} : e = 1,60 \cdot 10^{-19} \text{ C} ;$$

$$\text{Célérité de la lumière} : c = 3,00 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1} .$$

Attention : sans calculatrice, vous pouvez vous aider de l'aide numérique en fin d'exercice, ou alors approximer les résultats...voilà un bon entraînement pour le calcul mental...

Document 1 : Extrait de Wikipedia : « Hydrogen spectral series »

The emission spectrum of atomic hydrogen is divided into a number of **spectral series**, with wavelengths given by the Rydberg formula.

$$\frac{1}{\lambda} = R_y \left(\frac{1}{n'^2} - \frac{1}{n^2} \right)$$

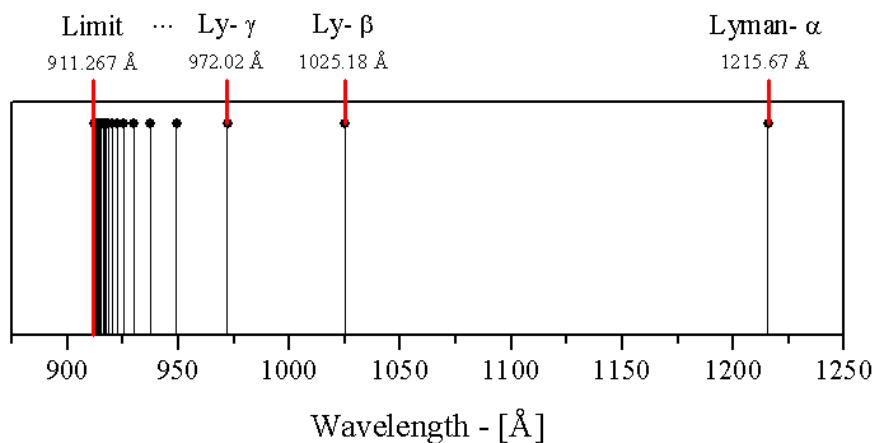
These observed spectral lines are due to the electron making transitions between two energy levels in an atom. [...]

Spectral emission occurs when an electron transitions, or jumps, from a higher energy state to a lower energy state. To distinguish the two states, the lower energy state is commonly designated as n' , and the higher energy state is designated as n . The energy of an emitted photon corresponds to the energy difference between the two states. Because the energy of each state is fixed, the energy difference between them is fixed, and the transition will always produce a photon with the same energy.

The spectral lines are grouped into series according to n' . Lines are named sequentially starting from the longest wavelength/lowest frequency of the series, using Greek letters within each series. For example, the $2 \rightarrow 1$ line is called "Lyman-alpha" (Ly- α), while the $7 \rightarrow 3$ line is called "Paschen-delta" (Pa- δ).

Document 2 : Spectre de raies correspondant à la série de Lyman ($n' = 1$)

On précise que $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$



1. Tracer un schéma approximatif montrant les niveaux d'énergie de l'atome d'hydrogène pour n allant de 1 à 5. Préciser quel est le niveau fondamental et quels sont les niveaux excités. A jouter le niveau d'énergie qui correspond à l'atome d'hydrogène ionisé.
2. Schématiser sur le dessin la transition correspondant aux raies Ly- β et Ba- β ainsi que celle correspondant à la raie limite de la série de Lyman Ly-limite.
3. Déterminer la valeur de la constante de Rydberg R_y .
4. En déduire (grâce aux documents et sans utiliser les connaissances de cours) l'énergie du niveau fondamental de l'atome d'hydrogène (en eV).

Aide numérique : à utiliser si vous en avez besoin

$$\frac{1}{9,1 \cdot 10^{-8}} = 1,1 \cdot 10^7$$

$$\frac{2,18 \cdot 10^{-18}}{1,6 \cdot 10^{-19}} = 13,6$$