Problème 1 – radioactivité

Partie A – le radium

L'isotope 226 Ra se désintègre selon l'acte élémentaire, en émettant de l'énergie E:

$$^{226}_{88}$$
Ra $\rightarrow ^{222}_{86}$ Rn $+ ^{4}_{2}$ X + E

La constante de vitesse de cette réaction est *k*

Pour les applications numériques on prendra $k = 1,36 \times 10^{-11} \text{ s}^{-1}$

- 1. Donner la définition de l'isotopie.
- **2.** Quel est le nom et le symbole de l'élément représenté par X ?
- 3. À quel type de radioactivité a-t-on affaire ?
- **4.** Combien y a-t-il de neutrons dans un atome de ²²⁶Ra?

En radioactivité, on raisonne en terme de population au lieu de quantité de matière.

Soit $P^{Ra}(t)$ la population d'un échantillon de 226 Ra à la date t et $P_0^{Ra} = P^{Ra}(0)$.

5. Exprimer $P^{Ra}(t)$ en fonction du temps.

L'activité d'une quantité donnée de nucléide est le nombre de désintégrations spontanées que présente cette quantité par seconde. L'activité se mesure en Curie (Ci) :

$$1 \text{ Ci} = 3.7 \times 10^{10} \text{ désintégration} \cdot \text{s}^{-1}$$
.

- **6.** Évaluer l'activité d'un gramme de ²²⁶Ra.
 - > Application numérique : $M_{\rm Ra} = 226 \, {\rm g \cdot mol^{-1}}$ $\mathcal{N}_{\rm A} = 6.02 \times 10^{23} \, {\rm mol^{-1}}$

La période d'une substance radioactive (ou temps de demie vie) représente la durée au bout de laquelle la population a été divisée par deux.

- 7. Exprimer la période T_{Ra} de l'isotope 226 Ra en fonction de k. Calculer sa valeur.
- 8. Selon vous, quelle raison historique est à l'origine de la définition de l'unité Curie ?

Partie B - le radon

L'isotope ²²²Rn se désintègre selon l'acte élémentaire :

$$^{222}_{86}$$
Rn $\rightarrow ^{218}_{84}$ Po + $^{4}_{2}$ X + E

Le temps de demie vie du radon vaut $T_{\rm Rn}=3,8~{\rm jour}$. On note k' la constante de vitesse associée à cette réaction.

- **9.** Calculer la valeur de k'.
- **10.** Évaluer l'activité d'un gramme de ²²²Rn.

Considérons maintenant la suite de réactions de désintégration de l'isotope ²²⁶Ra :

$${}^{226}_{88} Ra \rightarrow {}^{222}_{86} Rn + {}^{4}_{2} X \qquad \qquad {}^{222}_{86} Rn \rightarrow {}^{218}_{84} Po + {}^{4}_{2} X$$

Soit $P^{Rn}(t)$ la population d'un échantillon de ²²²Rn à la date t et $P_0^{Rn} = P^{Rn}(0)$.

- 11. Établir l'expression de la population $P^{Rn}(t)$ en fonction du temps.
- 12. À quelle date t_{max} cette population est-elle maximale ?

Partie 3 - le carbone

L'isotope ¹⁴C du carbone se décompose par un processus de désintégration de type β^- :

$${}^{14}_{6}\text{C} \rightarrow {}^{14}_{7}\text{N} + {}^{0}_{-1}e$$

La période de cet isotope est $T_C = 5,73 \times 10^3$ an

13. Quelle est l'activité d'un gramme de 14 C ? La masse molaire de l'isotope 14 C est $M_{^{14}C} = 14 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

Dans la nature, l'isotope 14 C du carbone est présent en très petite quantité. Un organisme présente un taux constant $\tau_{nat}^{^{14}} = 1,36 \times 10^{-12}$ de 14 C, appelé taux « naturel ». Après la mort de l'organisme, ce taux va diminuer en suivant la loi de vitesse de l'acte élémentaire défini plus haut.

Des archéologues ont découvert un os fossilisé dans le rift africain et son analyse a permis de mesurer le taux $\tau_{os}^{^{14}C}=3/4\,\tau_{nat}^{^{14}C}$ de $^{^{14}C}$ que cet os contient.

- **14.** Expliquer la constance du taux de l'isotope ¹⁴C dans l'organisme vivant
- 15. Proposer une méthode d'analyse physique permettant de mesurer ce taux τ^{os}_{14C}
- 16. Déterminer la date de la mort du « propriétaire » de cet os.

Il existe un autre isotope du carbone plus répandu dans la nature que l'isotope ¹⁴C, c'est l'isotope ¹³C. Comme ce dernier possède un spin nucléaire non nul, il est possible de faire de la spectroscopie RMN du noyau ¹³C.

- 17. Sachant que $\tau_{nat}^{^{13}C} = 1,1 \times 10^{-2}$, calculer la valeur de la probabilité pour que les deux noyaux des atomes de carbone d'une molécule d'éthane soient des ^{13}C .
- **18.** Pourquoi les couplages entre atomes de carbone ne sont pas observés, lors d'une expérience de RMN de l'isotope ¹³C ? Justifier la réponse.

Le spectre de RMN de l'isotope 13 C d'un composé inconnu X de formule brute C_8H_{10} est présenté figure 1. Le signal de déplacement chimique $\delta \approx 80$ ppm correspond au solvant.

- **19.** Combien le composé X comporte-t-il d'insaturation(s) ?
- **20.** Donner la formule développée de X.

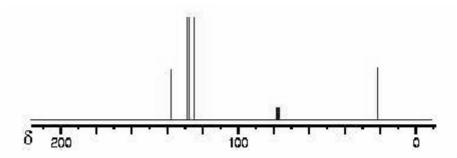
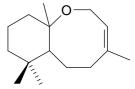


Figure 1 – spectre de RMN de l'isotope ¹³C du composé X

ANNEXE : table de valeurs de déplacement chimique pour quelques noyaux

Problème O2 – structure et synthèse de l'arénarane A

Le but de ce problème est d'analyser la synthèse racémique de l'arénarane A, molécule naturelle produite par une éponge marine, Dysidea arenaria. L'arénarane A pourrait se révéler utile dans la lutte contre certains cancers : la molécule montre en effet des propriétés cytotoxiques remarquables contre certaines lignées cellulaires cancéreuses humaines.



arénarane A

Dans ce problème, les deux parties sont indépendantes. Au sein de chacune d'elles, de nombreuses questions sont indépendantes. Il est possible (et fortement conseillé...) d'avancer dans la résolution du problème même si certaines questions n'ont pas été résolues.

« Proposer un mécanisme » consiste à écrire les différents actes élémentaires conduisant des réactifs apportés aux produits obtenus, en indiquant par des flèches correctement dessinées les transferts d'électrons entre les molécules mises en jeu.

Les questions sont nombreuses mais la réponse à certaines d'entre elles ne nécessite que quelques mots. En outre, certaines questions ne sont pas indispensables à la résolution du problème.

Sauf indication contraire, les spectres de résonance magnétique nucléaire du noyau d'hydrogène (RMN ¹H) sont enregistrés en solution dans CDCl₃. Les valeurs de déplacement chimique sont données en référence aux noyaux d'hydrogène du TMS.

 \triangleright DONNÉES NUMÉRIQUES : valeurs des p K_A de quelques couples acide-base, à $T=298~\mathrm{K}$

Acide (Et = C_2H_5)	Base	pK _A
ОН	O CH ₂	21
O O O O O O O O O O O O O O O O O O O	O O O OEt	15
EtO H	EtO [⊖]	16
?	NaH (hydrure de sodium)	> 35
ion pyridinium	N pyridine (py)	5

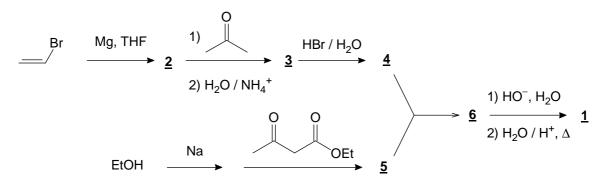
Des tables de données spectroscopiques sont jointes en annexe.

Partie A - synthèse et analyse d'un précurseur

Le composé $\underline{\bf 1}$ est un précurseur de l'arénarane A. Sa formule brute est $C_8H_{14}O$. On se propose dans cette partie d'en réaliser la synthèse et d'analyser sa structure.

- **1.** Combien d'insaturations possède la molécule <u>1</u>?
- 2. Le spectre IR de $\underline{\mathbf{1}}$ fait apparaître essentiellement une bande fine à $\sigma = 1715 \,\mathrm{cm}^{-1}$. Qu'est-il possible d'en déduire ?

La séquence suivante est proposée, permettant la préparation du composé <u>1</u>.



Dans un premier temps, du bromoéthène est traité par du magnésium en présence de THF comme solvant. Il se forme le composé $\underline{2}$.

- 3. Donner la formule semi-développée schématique de <u>2</u>.
- **4.** Décrire avec soin le protocole, les précautions à prendre et le montage utilisé dans la préparation du composé <u>2</u>.
- **5.** Quel est le rôle du THF?

À la solution de <u>2</u> est ajoutée une solution de propanone dans l'éthoxyéthane. Après agitation, la solution obtenue est versée avec précautions dans une solution aqueuse refroidie de chlorure d'ammonium. Après traitement, le composé <u>3</u> est isolé. Son spectre IR fait apparaître une bande large vers 3300 cm⁻¹ et une bande fine vers 1650 cm⁻¹.

- **6.** Donner le mécanisme schématique de la réaction entre <u>2</u> et la propanone. En déduire la structure du composé <u>3</u>.
- **7.** Pourquoi l'hydrolyse est-elle réalisée avec une solution aqueuse de chlorure d'ammonium et non avec une solution aqueuse d'acide sulfurique ?

Le composé $\underline{\mathbf{3}}$ est traité par une solution aqueuse concentrée de bromure d'hydrogène (de fraction massique 0,48 en HBr) pendant 15 minutes, à température ambiante. Il se forme le composé $\underline{\mathbf{4}}$, de formule C_5H_9Br , dont le spectre de RMN 1H (enregistré à la fréquence de 60 MHz) est présenté dans le tableau 1. Le spectre IR fait apparaître deux bandes fines à 1670 cm $^{-1}$ et 1200 cm $^{-1}$.

- **8.** Analyser le spectre de RMN et donner la formule semi-développée de <u>4</u>, en attribuant les signaux aux noyaux qui en sont responsables. Commenter la multiplicité observée.
- 9. Proposer un mécanisme pour la formation de <u>4</u>. On ne justifiera pas la régiosélectivité de la réaction. Il est rappelé qu'en solution aqueuse, le bromure d'hydrogène est un acide fort, totalement dissocié.

Déplacement chimique δ/ppm	intégration relative	Multiplicité spectrale	Constante de Couplage J/Hz
5,43	1	triplet	8,0
3,95	2	doublet	8,0
1,83	3	singulet élargi	
1,80	3	singulet élargi	

Tableau 1 – spectre de RMN du composé 4

Du sodium (quantité de matière notée n) est ajouté à de l'éthanol refroidi, par petits morceaux. Un dégagement gazeux (inflammable) est observé, ainsi que la « dissolution » du métal. Une solution de 3-oxobutanoate d'éthyle (voir schéma page précédente, quantité de matière n) dans l'éthanol est alors ajoutée. Il se forme un composé $\underline{\mathbf{5}}$. Ensuite, une solution de $\underline{\mathbf{4}}$ (quantité de matière n) dans l'éthanol est ajoutée goutte à goutte. Le composé $\underline{\mathbf{6}}$ de formule brute $C_{11}H_{18}O_3$ est obtenu. Ce dernier est isolé puis traité sans purification par une solution hydroalcoolique d'hydroxyde de sodium, à reflux du solvant. Le composé $\underline{\mathbf{7}}$ est obtenu. Après acidification par une solution aqueuse de chlorure d'hydrogène (acide chlorhydrique), il se forme le composé $\underline{\mathbf{8}}$ et le milieu est chauffé. Après cessation d'un dégagement gazeux (qui trouble l'eau de chaux), le milieu est refroidi, puis le composé $\underline{\mathbf{1}}$ est isolé.

- **10.** Écrire l'équation ajustée de la réaction observée lors de l'ajout du sodium dans l'éthanol. Quelle est la nature du gaz dégagé ?
- 11. Donner la structure du composé <u>5</u>, en justifiant la régiosélectivité de la transformation. Interpréter notamment la différence d'acidité entre une cétone et le 3-oxobutanoate d'éthyle.
- **12.** Donner la structure du composé <u>6</u>. Proposer un mécanisme pour sa formation, en justifiant la réponse avec soin.
- 13. Quel est le produit parasite qui pourrait se former ?
- **14.** Donner la structure du composé <u>7</u>. Quel est le nom de la transformation réalisée ?
- 15. Donner le mécanisme de formation de <u>1</u>. Donner la structure de <u>1</u> et identifier le gaz dégagé.

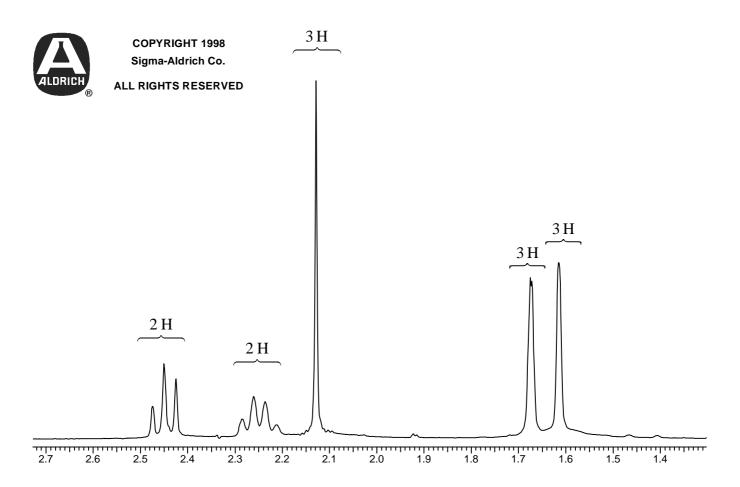
 Le spectre de RMN du noyau d'hydrogène, pour le composé <u>1</u>, enregistré à la fréquence de

300 MHz est présenté figure 2. Les valeurs des déplacements chimiques sont indiquées dans le tableau 2.

- **16.** À l'aide de la table de données fournie en annexe, analyser le spectre de RMN. Commenter et interpréter la multiplicité des signaux. Il est rappelé que la coïncidence de certaines raies, due à l'identité de valeurs de certaines constantes de couplage, peut rendre le spectre plus simple qu'il n'y paraît, *a priori*.
- 17. Donner les valeurs des constantes de couplage entre les noyaux, à l'aide du spectre de la figure 2.

Tableau 2 – spectre de RMN du composé <u>1</u>- réf SDBS No. 3575HSP-42-385

Déplacement chimique δ/ppm	Multiplicité spectrale
1,62	singulet élargi
1,67	singulet élargi
2,13	singulet
2,25	multiplet ressemblant à un quadruplet
2,45	triplet
5,07	triplet élargi



 $Figure\ 2-\text{extrait du spectre de RMN du noyau d'hydrogène de}\ 1\ (source:\underline{www.sigmaaldrich.com})$

Partie B - synthèse de l'arénarane A

Les différentes étapes de l'élaboration de l'arénarane A à partir du composé <u>1</u> vont être passées en revue.

Première étape

Le composé <u>1</u>, en solution dans le THF, est ajouté goutte à goutte à une solution de carbonate de diéthyle OC(OEt)₂ <u>9</u> contenant une quantité stœchiométrique d'hydrure de sodium NaH. Le milieu est ensuite chauffé à reflux du solvant. Après hydrolyse acide modérée le composé <u>10</u> est isolé.

- **18.** Sachant que l'hydrure de sodium est une base très forte non nucléophile, quelle est la structure du premier composé intermédiaire qui peut se former dans le milieu ?
- 19. Sous quelle forme est présent le composé <u>10</u> avant l'hydrolyse ? Justifier la réponse.
- **20.** Justifier l'usage d'une quantité stœchiométrique d'hydrure de sodium et non de deux équivalents molaires.
- **21.** Pourquoi le composé <u>1</u> est-il ajouté au mélange carbonate de diéthyle-hydrure de sodium et non le carbonate de diéthyle au mélange composé <u>1</u>-hydrure de sodium ?

Deuxième étape

Il s'agit de la cyclisation de <u>10</u> en <u>13</u>, sous l'action du tétrachlorure d'étain, acide de Lewis. Un mécanisme schématique est proposé.

- **22.** Rappeler la définition d'un acide de Lewis.
- **23.** Écrire deux structures de Lewis pour l'intermédiaire résultant de la fixation du tétrachlorure d'étain sur le groupe carbonyle cétonique. Quelle est celle qui a vraisemblablement le plus grand poids dans la structure réelle ?
- **24.** Ce cation perd un ion hydrogène et il se forme du chlorure d'hydrogène et un énolate d'étain <u>11</u> le plus stable possible. Représenter les transferts électroniques intramoléculaires correspondants.
- 25. L'intermédiaire <u>11</u> se protone sous l'action du chlorure d'hydrogène. Écrire la structure du cation <u>12</u> le plus stable conduisant à la possibilité de cyclisation en <u>13</u>.
- **26.** Le cation <u>12</u> se cyclise pour donner le composé <u>13</u> et le catalyseur est régénéré. Schématiser le transfert d'électrons conduisant à la formation de **13**.

Troisième étape

1) LiAlH₄, Et₂O OH TsCl, py OH OTS
$$CrO_3$$
, H_2SO_4 OTS H_2O OTS $H_$

- 27. Donner une formule de Lewis $(Z_{Al} = 13)$ et indiquer la structure géométrique de l'ion AlH_4^- . Expliquer pourquoi cette espèce est l'équivalent chimique d'un ion hydrure.
- **28.** Était-il possible de réduire sélectivement le groupe COOEt de <u>13</u> en présence du groupe carbonyle ? Justifier la réponse.
- **29.** Le chlorure de tosyle (Ts–Cl) est représenté ci-contre. Par analogie avec la réaction d'acylation d'un alcool, proposer un mécanisme pour la transformation de <u>14</u> en <u>15</u>. Indiquer aussi avec précision le rôle de la pyridine.

30. Le protocole proposé oblige à réoxyder le groupe hydroxyle secondaire en groupe carbonyle. Comment aurait-il été possible de procéder pour éviter l'étape de réoxydation ?

Quatrième étape

OTS
$$\begin{array}{c} & & & \\ & &$$

- **31.** Quel est le type de transformation mis en jeu dans le passage de <u>16</u> à <u>17</u> ? Quel type de réactif faut-il apporter ? Il est indiqué que l'ion TsO⁻ est un bon groupe partant.
- **32.** Proposer un mécanisme pour cette transformation, sachant qu'il se déroule en deux étapes. L'intermédiaire réactionnel sera représenté, en justifiant son intervention dans le mécanisme.
- 33. Dans le passage de <u>17</u> à <u>18</u>, le composé <u>19</u> (un tributylallylstannate) se comporte comme un organocuprate lithié. Indiquer les sites électrophiles de la molécule <u>17</u>, en justifiant le raisonnement.
- **34.** Quel est le composé intermédiaire obtenu avant l'hydrolyse ? Représenter les transferts d'électrons conduisant à son obtention.

Cinquième étape

35. Proposer une série de réactifs permettant de passer, en plusieurs étapes, du composé **18** au composé **20**. Les mécanismes des réactions ne sont pas demandés.

La dernière transformation est une réaction de métathèse intramoléculaire (RCM, acronyme de *Ring Closure Metathesis*). Elle est catalysée par un complexe du ruthénium baptisé « catalyseur de Grubbs de première génération ».

Le ligand PCy₃ est le tris(paracymène)phosphane, analogue au triphénylphosphane P(C₆H₅)₃.

- **36.** En faisant le bilan atomique, indiquer la nature du composé $\underline{\mathbf{X}}$ qui se forme. Quelle est la force motrice de la réaction de métathèse ?
- **37.** Dans quelle(s) étape(s) y a-t-il création des informations stéréochimiques présente dans l'arénarane A ? L'arénarane A ainsi préparé est-il obtenu sous forme d'un stéréoisomère unique ? Si oui, lequel ? Si non, quels sont les stéréoisomères formés ? Est-il possible d'en préciser les proportions relatives ?

Problème I3 – l'eau de mer

On cherche à déterminer les concentrations de différents ions présents dans l'eau de mer (ions calcium Ca²⁺, magnésium Mg²⁺, sodium Na⁺, chlorure Cl⁻, sulfate SO₄²⁻). On considérera que la quantité d'ions carbonate est négligeable et qu'il n'existe pas d'autres ions que ceux mentionnés cidessus dans l'eau de mer.

On note respectivement c_1 , c_2 , c_3 , c_4 et c_5 les concentrations en ions calcium, magnésium, sodium, chlorure et sulfate dans l'eau de mer.

Une classification périodique est jointe en annexe.

Résultats expérimentaux

Les expériences suivantes sont réalisées.

Expérience 1

Un échantillon de volume $V_0=10,0~\rm mL$ d'eau de mer traverse une membrane échangeuse de cations. La solution obtenue est ensuite titrée par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $c_{\rm B}=0,500~\rm mol\cdot L^{-1}$, en présence de phénolphtaléine. La coloration rose persistante est observée pour un volume de titrant $V_1=11,8~\rm mL$.

Expérience 2

À un échantillon de volume $V_0=10,0\,\mathrm{mL}$ d'eau de mer est ajouté un indicateur coloré qui joue également le rôle de tampon (le pH reste constant). La solution obtenue est titrée par une solution d'EDTA (acide éthylènediaminetétraacétique) de concentration $c_\mathrm{Y}=0,0500\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. Le changement de coloration est observée pour un volume de titrant $V_3=12,6\,\mathrm{mL}$.

Expérience 3

Un excès d'oxalate d'ammonium solide – formule $(NH_4)_2(C_2O_4)$ – est ajouté à un volume $V_4=0,100\,\mathrm{L}$ d'eau de mer. Un précipité se forme. Le précipité est filtré et dissous dans l'acide sulfurique à chaud. La solution obtenue est alors titrée par une solution de permanganate de potassium de concentration $c_\mathrm{T}=0,0200\,\mathrm{mol\cdot L^{-1}}$. La coloration violette persistante est observée pour un volume de titrant $V_5=24,0\,\mathrm{mL}$.

Expérience 4

Un échantillon de volume $V_0=10,0~\rm mL$ d'eau de mer est dilué avec de l'eau distillée pour donner un volume de 0,100 L de solution. On prélève alors un échantillon de volume $V_0=10,0~\rm mL$ de cette solution et on la titre avec une solution de nitrate d'argent de concentration $c_{\rm Ag}=0,0430~\rm mol\cdot L^{-1}$. L'équivalence est observée pour un volume de titrant $V_2=12,4~\rm mL$.

Interprétation

Expérience 1

- 1. Écrire les équations des réactions entre la membrane échangeuse d'ions notée (R^-, H^+) et chaque cation. Un cation divalent interagit avec deux sites de type R^- .
- 2. Écrire la relation entre la concentration en ions $H^+(aq)$ dans la solution après passage sur la membrane et les concentrations initiales des ions Ca^{2+} , Na^+ et Mg^{2+} dans l'échantillon d'eau de mer.
- 3. En déduire la relation entre c_1 , c_2 , c_3 , V_0 , V_1 et c_B .

Expérience 2

- **4.** Écrire la formule semi-développée de l'EDTA.
 - Dans le dosage des cations, tout se passe comme si l'EDTA noté Y^{4-} réagissait quantitativement, mole à mole, avec les cations.
- **5.** L'EDTA ne réagit qu'avec deux des cations présents dans l'eau de mer. Écrire les équations des réactions correspondantes.
- 6. Pourquoi faut-il travailler en milieu tamponné ? On rappelle que la solution d'EDTA contient en fait l'acide faiblement dissocié H_2Y^{2-} .
- 7. Déterminer la valeur de la concentration du 3^{ème} cation.

Expérience 3

- **8.** Écrire les formules de Lewis de l'acide oxalique et du dianion oxalate.
 - Seul le cation Ca^{2+} réagit avec les ions oxalate. On admettra que la transformation est totale. Par ailleurs, l'acide oxalique est un diacide engagé dans les couples de pK_A voisins de 1 et de 4.
- 9. Pourquoi le précipité d'oxalate de calcium est-il soluble dans l'acide sulfurique ?
 - En milieu acide, les ions permanganate réagissent avec l'acide oxalique à raison de deux ions permanganate pour 5 ions oxalate.
- 10. Écrire l'équation ajustée de réaction entre les ions permanganate et l'acide oxalique.
- 11. En déduire la valeur de la concentration c_1 en ions calcium dans l'eau de mer, puis la valeur de la concentration du dernier cation.

Expérience 4

- **12.** Avec quel anion l'ion Ag⁺ est-il susceptible de réagir ? Donner l'équation de réaction correspondante. On admettra que la transformation est totale.
- 13. Calculer la valeur de la concentration en cet anion dans l'échantillon d'eau de mer.
- **14.** Donner une propriété du précipité formé et une utilisation possible de cette propriété dans la vie courante.

- **15.** À l'aide des résultats des expériences précédentes, calculer la valeur de la concentration en l'autre anion.
- **16.** L'argent est un métal coûteux (124 € kg⁻¹). Si on arrive à la récupérer facilement, quelle sera le prix de la masse d'argent récupérée dans un volume de 5 L de solution de concentration 0, 20 mol·L⁻¹ en ions argent ? La masse molaire de l'argent vaut $M_{Ag} = 108 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$.
 - Disposer d'eau de mer à l'intérieur des terres est relativement difficile \odot . Les solides suivants sont disponibles : NaCl, [Na₂SO₄ 10H₂O], [CaCl₂ 6H₂O], [MgCl₂ 6H₂O], [MgSO₄ 7H₂O].
- 17. Calculez les différentes masses de sels à utiliser pour reconstituer un volume V = 1,0 L d'eau de mer, compte tenu des déterminations effectuées dans les calculs précédents. Il n'est peut-être pas nécessaire d'utiliser tous les solides.

Problème I3 – la chimie du plat pays

Le système périodique des éléments de notre monde tridimensionnel est basé sur les quatre nombres quantiques de l'électron :

- + $n = 1, 2, 3, \cdots$
- $\ell = 0, 1, 2, \dots, n-1$
- $m_{\ell} = 0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm \ell$
- $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Voyageons maintenant vers le « Plat pays ». C'est un monde bidimensionnel où le système périodique des éléments est basé sur seulement trois nombres quantiques pour l'électron :

- $+ n = 1, 2, 3, \cdots$
- $m = 0, \pm 1, \pm 2, \cdots, \pm (n-1)$
- $m_s = \pm \frac{1}{2}$

Dans le « Plat pays », le nombre quantique m joue le rôle combiné des nombres quantiques ℓ et m_{ℓ} du monde tridimensionnel (par exemple, les niveaux s, p, d, \ldots sont reliés à la valeur de m).

Les questions suivantes se rapportent à ce monde bidimensionnel où les expériences chimiques et physiques de notre monde tridimensionnel classique sont applicables. On procédera évidemment par analogie avec notre monde.

Le remplissage des orbitales en deux dimensions suit une règle proche de celle de Klechkowski : elle se fait selon les valeurs croissantes de n+m.

- 1. Construire un tableau comportant les quatre premières périodes du système périodique des éléments du Plat pays. Pour cela, numéroter les éléments selon la charge (+Ze) de leur noyau et utiliser le numéro atomique Z comme symbole de l'élément.
- **2.** Donner la configuration électronique de chacun des éléments ainsi écrits. On pourra utiliser la notation [gaz noble] + électrons de valence, importée du monde 3D.
- 3. Indiquer comment, dans le Plat pays, il est possible de transposer la règle de l'octet et celle des 18 électrons, bien connues dans notre monde tridimensionnel.
- **4.** Quel élément est à la base de la chimie organique du Plat pays (c'est-à-dire ayant ses niveaux de valence à moitié pleins) ?
- 5. Trouver dans le « plat pays » les analogues de l'éthane, de l'éthène et du cyclohexane de notre monde tridimensionnel. Quel type de cycle aromatique est-il possible d'avoir dans le Plat pays ?
- 6. Représenter graphiquement l'évolution des énergies de première ionisation des éléments de nombre quantique principal n = 2 dans le Plat pays.

- 7. Considérons les molécules binaires $E1_x$ composés d'un élément E de nombre quantique principal n=2, lié de manière covalente avec x atomes de l'élément noté 1. Dessiner la structure de Lewis de chacune des ces molécules. Prévoir leur structure géométrique et indiquer la structure des molécules analogues du monde tridimensionnel.
- 8. Considérons maintenant les éléments pour lesquels $n \le 3$. Pour chaque élément, proposer un analogue venant de notre monde tridimensionnel et donner son symbole chimique. Sur la base de cette analogie physico-chimique, prédire ceux des éléments du monde bidimensionnel qui seront sous forme solide, liquide ou gaz à température et pression ambiantes.

FIN DE L'ÉPREUVE