

CHIMIE : Epreuve du mercredi 13 juin
Durée : 4 heures

- L'usage de la calculatrice est autorisé.
 - Le candidat devra indiquer clairement la numérotation de la question à laquelle il s'efforce de répondre.
 - Si au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

 - Cette épreuve comporte 5 exercices indépendants.
-

EXERCICE 1

- 1) Quelle est la configuration électronique de l'azote N ($Z = 7$).

- 2) On envisage maintenant la molécule de diazote.
 - 2.1) Quelles orbitales moléculaires (O. M.) peut-on obtenir par recouvrement axial de 2 orbitales atomiques (O. A.) de type $2p_z$? Justifier brièvement la notation des O. M. obtenues.

 - 2.2) Quelles O. M. peut-on obtenir par recouvrement latéral de 2 O. A. de type $2p_x$? Justifier brièvement la notation des O. M. obtenues.

 - 2.3) Donner le diagramme énergétique des O. M. de valence du diazote. Quelle est la configuration électronique de la molécule de diazote ? Quel est son indice de liaison ?

- 3) L'azote forme avec l'élément oxygène ($Z = 8$) divers oxydes d'azote.
 - 3.1) Quelle est la structure de Lewis de NO_2 ? Justifier le caractère non linéaire de la molécule.

 - 3.2) Quelle est la structure de Lewis de N_2O_5 ?

- 4) N_2O_5 se décompose en phase gazeuse selon la réaction : $\text{N}_2\text{O}_5 (\text{g}) \rightarrow 2 \text{NO}_2 (\text{g}) + \frac{1}{2} \text{O}_2 (\text{g})$
 - 4.1) On introduit dans un réacteur fermé de volume constant, N_2O_5 . On notera P_0 la pression initiale et P la pression totale à un instant quelconque. Le taux de dissociation de N_2O_5 est noté α . On suppose la température constante au cours de la décomposition.
 - 4.1.1) Exprimer P en fonction de P_0 et de α .
 - 4.1.2) Montrer que l'on peut connaître, à chaque instant, la pression partielle de N_2O_5 , notée $P_{\text{N}_2\text{O}_5}$, dans le réacteur par la mesure de la pression totale P .

 - 4.2) Si on trace $\ln(P_{\text{N}_2\text{O}_5})$ en fonction de t , on obtient une droite.
 - 4.2.1) Quel est l'ordre de la réaction ? Justifier votre réponse.
 - 4.2.2) Etablir la loi cinétique $P = f(t)$ et donner l'allure de la courbe correspondante.

 - 4.3) On mesure le temps t nécessaire pour obtenir dans le réacteur une pression $P = 1,75 P_0$.
 - 4.3.1) Quelle est la quantité de N_2O_5 qui a alors réagi ?
 - 4.3.2) Ce temps est de 15 min 03 s lorsque le réacteur est à 55°C et de 04 min 49 s lorsque le réacteur est à 65°C .
Calculer l'énergie d'activation de la réaction. On donne $R = 8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

EXERCICE 2

Données :

$$N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$$

$$e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$$

$$M_{\text{Fe}} = 55,8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$M_{\text{O}} = 16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$r_{\text{Fe}^{2+}} = 76 \text{ pm}$$

$$r_{\text{Fe}^{3+}} = 64 \text{ pm}$$

$$r_{\text{O}^{2-}} = 140 \text{ pm}$$

- Valeurs de n^*

n	1	2	3	4
n^* (n effectif)	1	2	3	3,7

- Constantes d'écran σ pour les électrons 1s ; 2s/2p ; 3s/3p ; 3d ; 4s/4p en fonction de la configuration électronique

	1s	2s/2p	3s/3p	3d	4s/4p
[Ar]3d ⁶ 4s ⁰	0,30	4,15	11,25	19,75	
[Ar]3d ⁵ 4s ⁰	0,30	4,15	11,25	19,40	
[Ar]3d ⁶ 4s ²	0,30	4,15	11,25	19,75	22,25
[Ar]3d ⁵ 4s ¹	0,30	4,15	11,25	19,40	21,05
[Ar]3d ⁴ 4s ²	0,30	4,15	11,25	19,05	20,55

1) L'élément Fer (Z = 26) et ses ions

1.1) Enoncer la règle de Klechkowsky.

1.2) Donner la configuration électronique de l'atome de fer. En déduire la place du fer dans la classification périodique. A quel groupe de la classification périodique appartient l'élément Fer ?

1.3) Le fer peut donner des ions Fer (II) et Fer (III) par perte de 2 ou 3 de ses électrons de valence.

1.3.1) Donner les 3 configurations électroniques envisageables pour l'ion Fer (II) selon que l'atome de fer perde 2 électrons s, 1 électron s et 1 électron d ou 2 électrons d.

1.3.2) Comparer les énergies orbitales de l'ion Fer(II) pour chaque configuration électronique en présentant le résultat sous la forme :

$$E(\text{Fe}^{2+}) = E(\text{électrons de cœur}) + E(\text{électrons externes})$$

Le calcul de E (électrons de cœur) n'est pas demandé.

En déduire la configuration électronique la plus stable pour l'ion Fe(II).

1.4) Evaluer l'énergie de 3^e ionisation du Fer. Donner le résultat en eV et en J.mol⁻¹.

2) Les complexes du fer (II)

2.1) Préciser pourquoi, dans un complexe octaédrique, il y a levée partielle de dégénérescence des O. A. d. Représenter les niveaux d'énergie des O. A. d en symétrie octaédrique.

2.2) Dans le complexe [Fe(H₂O)₆]³⁺, l'énergie du champ cristallin Δ_O est de 13 700 cm⁻¹ et l'énergie d'appariement des électrons est de 30 000 cm⁻¹.

2.2.1) Nommer le complexe.

2.2.2) Quel spin total peut-on prévoir pour ce composé ?

2.2.3) Quelle propriété magnétique présente le complexe ?

2.2.4) Calculer, en cm⁻¹, l'énergie de stabilisation due au champ cristallin.

2.3) Le complexe [Fe(CN)₆]³⁻ a une énergie de champ cristallin telle que $\Delta_O = 35\,000 \text{ cm}^{-1}$.

2.3.1) Nommer le complexe.

2.3.2) Quel spin total peut-on prévoir pour ce composé en supposant que l'énergie d'appariement est indépendante du ligand ?

2.3.3) Calculer, en cm⁻¹, l'énergie de stabilisation due au champ cristallin.

3) Les variétés allotropiques du Fer

Le Fer existe sous plusieurs variétés allotropiques dont le Fer α , phase stable du Fer au-dessous de 906°C et le Fer γ , phase stable entre 906°C et 1401 °C.

3.1) Quel est le type de liaison qui assure la cohésion du fer sous forme cristalline ? Décrire la nature de la liaison et citer deux propriétés des métaux.

3.2) Le Fer α cristallise dans une structure cubique centrée de densité 7,92. En déduire le rayon métallique du Fer dans cette structure noté r_{Fe} . On supposera ce rayon constant dans la suite de la question 3). Préciser la compacité de cette structure.

3.3) Le Fer γ cristallise dans une structure cubique faces centrées de paramètre a .

3.3.1) Quelles sont la coordinence et la compacité de cette structure ?

3.3.2) Calculer la densité du Fer γ .

3.3.3) Situer et dénombrer les sites tétraédriques et les sites octaédriques de cette structure. Exprimer les rayons des sphères qui peuvent s'insérer dans ces sites en fonction de a puis de r_{Fe} et les calculer dans le cas du Fer γ .

4) FeO cristallise dans un empilement de type NaCl d'arête $a' = 431$ pm.

4.1) Quel est le nombre de motifs FeO par maille élémentaire ?

4.2) Calculer en fonction de a' , la distance entre plus proches voisins de signes opposés, et entre plus proches voisins de même signe. En déduire la nature des ions en contact.

4.3) Déterminer la masse volumique de FeO.

5) Fe_2O_3 , sous sa forme γ , cristallise dans une structure cubique faces centrées d'ions O^{2-} , les ions Fe^{3+} étant répartis par moitié entre les sites octaédriques et les sites tétraédriques.

5.1) Préciser le contenu de la maille (on s'attachera à déterminer le taux d'occupation des différents sites).

5.2) La densité de cet oxyde étant $d = 4,94$, calculer a , paramètre de la maille cubique faces centrées d'ions O^{2-} .

EXERCICE 3

Données :

- En solution aqueuse, on confondra CO_2 et H_2CO_3 .
- pK_A des couples acido-basiques : H_2CO_3 / HCO_3^- : 6,4 ; HCO_3^- / CO_3^{2-} : 10,3
- Zones de virage des indicateurs colorés : phénolphtaléine : incolore en dessous de 8,5 et colorée au-dessus
hélianthine : 3,4 (rose) / 4,4 (jaune).

Une solution aqueuse de soude trop longtemps exposée à l'air a dissous du dioxyde de carbone. On en prélève 20 mL que l'on va doser par une solution aqueuse décimolaire d'acide chlorhydrique. Au cours du titrage, le pH varie en présentant deux sauts repérables par les indicateurs nommés dans les données.

1) On ajoute quelques gouttes de phénolphtaléine aux 20 mL de soude carbonatée. Quelle couleur prend la solution ?

2) Le virage de l'indicateur est obtenu pour 19,0 mL d'acide versé. Quelles sont les réactions de neutralisation acido-basique qui se sont déroulées jusqu'ici ?

3) On ajoute alors quelques gouttes d'hélianthine dont on observe le changement de couleur à 20,0 mL d'acide versé. Indiquer les couleurs observées ?

4) Que s'est-il passé comme réaction(s) dans la dernière partie du dosage ?

5) Indiquer la concentration des anions dans la solution de soude carbonatée.

6) Quelle était la concentration de la soude avant carbonation ?

EXERCICE 4

1) Le cyclohexane et quelques dérivés

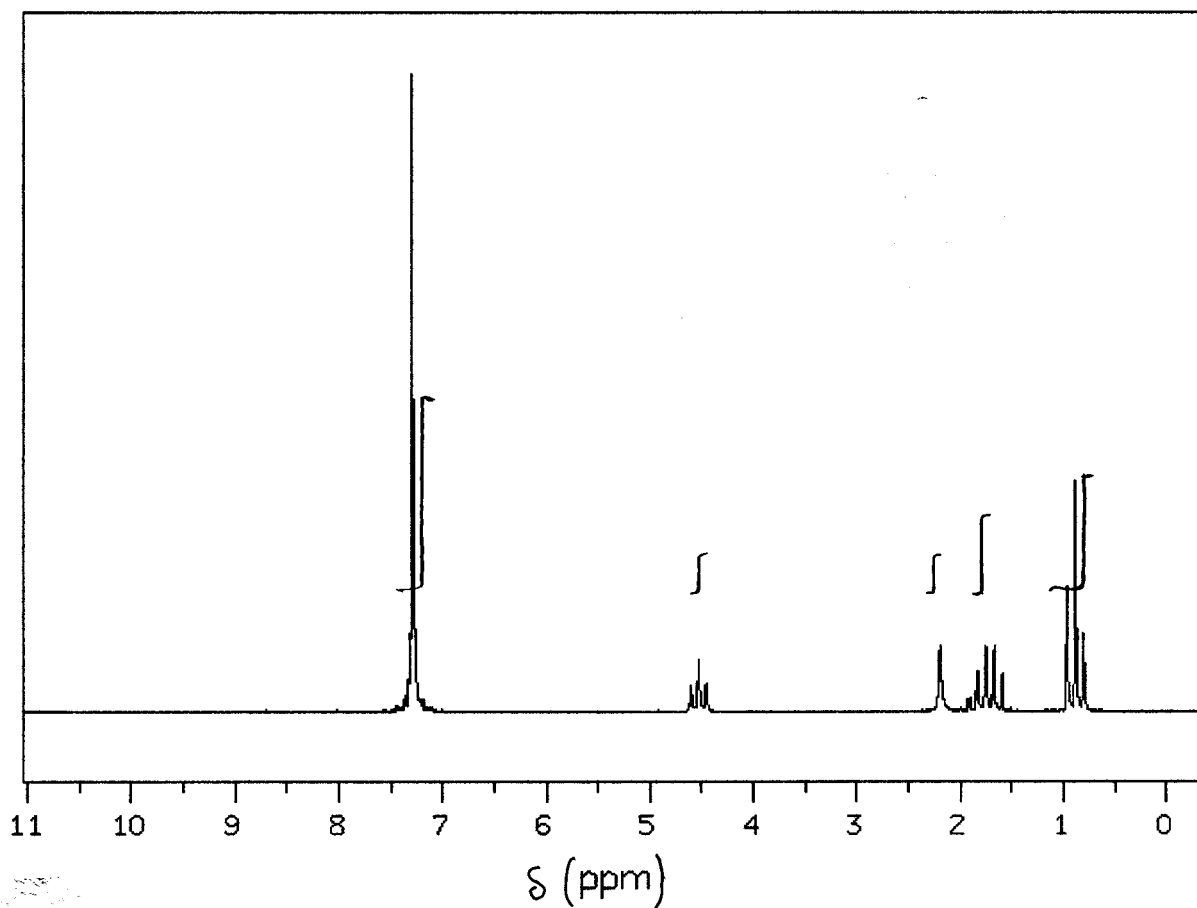
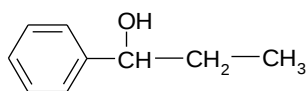
1.1) Les études de physico-chimie structurale montre que le cyclohexane n'est pas une molécule plane. Quelle en est la raison ?

1.2) Représenter la conformation, ou les conformations, stable(s) du cyclohexane. Tracer l'allure de la courbe donnant l'énergie potentielle du cyclohexane lorsqu'on passe d'une conformation à une autre via la conformation bateau selon une coordonnée d'inversion. Quel est l'ordre de grandeur des énergies mises en jeu ?

1.3) Quelle est la configuration la plus stable de l'isopropylcyclohexane ? Donner une représentation, en perspective, de votre choix et justifier.

1.4) Représenter le (1S)-hydroxy-(2R)-isopropylcyclohexane dans sa configuration la plus stable.

2) Interpréter le spectre ^1H -RMN suivant, correspondant à la molécule :



EXERCICE 5

Données :

$$M_H = 1,008 \text{ g.mol}^{-1}$$

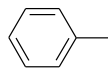
$$M_C = 12,01 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{Mg} = 24,31 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$M_{Cl} = 35,45 \text{ g.mol}^{-1}$$

Le symbole Me désigne le groupe méthyle CH_3 -

Le symbole Ph désigne le groupe phényle C_6H_5 - ou



1) On fait réagir dans l'éther anhydre (volume de solvant utilisé $V = 80,0 \text{ mL}$) $25,0 \text{ mL}$ de 2-chloro-1-phénylpropane ($\rho = 1,038 \text{ g.mL}^{-1}$) et $4,30 \text{ g}$ de magnésium.

1.1) Ecrire le bilan réactionnel. Quel est le rôle du solvant ?

1.2) Comment peut-on faciliter l'amorçage de la réaction ?

1.3) Pourquoi faut-il introduire lentement le dérivé halogéné ?
prévoir un système réfrigérant ?
utiliser un solvant rigoureusement anhydre ?
mettre éventuellement le système à l'abri de l'air ambiant ?

1.4) Comment parvient-on en pratique à débarrasser l'éther de toute trace d'eau ?

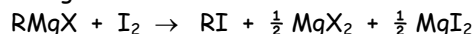
2) Afin de déterminer le rendement de la réaction, on dispose de 2 solutions :

- une solution S_1 de diiode dans l'éther anhydre de concentration C_1

- une solution aqueuse S_2 de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) de concentration $C_2 = 0,1015 \text{ mol.L}^{-1}$.

1^{re} expérience : On dose un volume $V_1 = 5,00 \text{ mL}$ de S_1 par S_2 , en présence d'empois d'amidon. Les 2 solvants étant non miscibles, une agitation du mélange permet un contact étroit entre les 2 phases et le passage du diiode en solution aqueuse où il est réduit en iodure. Le thiosulfate est corrélativement oxydé en tétrathionate ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$). Le volume équivalent V_{2e} de thiosulfate est alors de $17,85 \text{ mL}$.

2^{de} expérience : On introduit une prise d'essai du mélange réactionnel précédemment décrit (volume prélevé $v = 2,00 \text{ mL}$) dans $V'_1 = 20,00 \text{ mL}$ de S_1 . Le magnésien réagit alors totalement avec le diiode selon l'équation :



Le diiode en excès est alors dosé comme précédemment. On trouve pour le volume équivalent de thiosulfate $V'_{2e} = 16,10 \text{ mL}$.

Déterminer :

2.1) la concentration C_1 de S_1

2.2) la quantité de magnésien formé

2.3) le rendement de la réaction.

3) Le magnésien obtenu est mis en présence de benzaldéhyde Ph-CHO . On obtient après hydrolyse un produit A qui, par chauffage en milieu acide, se déshydrate pour conduire à B ($\text{C}_{16}\text{H}_{16}$). B réagit avec HCl gazeux dans le benzène et l'on obtient C , lequel, soumis à l'action de l'éthanol en solvant aprotique faiblement basique, se transforme en D ($\text{C}_{18}\text{H}_{22}\text{O}$).

3.1) Ecrire les formules planes de A , B , C et D . Nommer A , B et C .

3.2) L'apparition de C est à priori accompagnée de celle d'un isomère C' . Expliquer pourquoi celui-ci est largement minoritaire.

3.3) Indiquer à quelles catégories appartiennent les réactions par lesquelles apparaissent A , C et D .

4) L'action du cyanure de sodium sur le 2-chloro-1-phénylpropane dans l'acétone conduit à un produit E , la réaction se déroulant conformément à une loi de vitesse $v = k [\text{RCI}] [\text{CN}^-]$.

4.1) Ecrire la formule plane de E et le nommer.

4.2) Quel est le processus qui intervient, et quelle en est la conséquence stéréochimique ?

4.3) La réaction est effectuée à partir de l'isomère (S) du dérivé chloré. Représenter sa formule spatiale ainsi que celle du produit, la chaîne principale et le noyau phényle étant obligatoirement situé dans le plan de la feuille.

4.4) Dans un milieu et à une température donnée, on observe, pour le 1-chloro-1-phénylpropane une réaction plus rapide, et dont la vitesse de réaction est indépendante de la concentration en cyanure. Expliquer pourquoi ? Que peut-on prévoir quant à la stéréochimie du produit ?

5) Le 2-chloro-1-phénylpropane, mis à réagir avec la potasse, conduit par une réaction du second ordre à un composé F et en moindre proportion à l'un de ses isomères F'

5.1) Ecrire les formules planes de F et F' et les nommer.

5.2) Justifier brièvement la prédominance de F.

5.3) De quel type de réaction s'agit-il ? Décrire le mécanisme. En déduire quel est le stéréoisomère de F le plus abondamment formé ?

6) On envisage maintenant l'action du dichlore en solution dans de l'acide acétique pur sur les isomères Z des composés suivants :

X : Me-CH=CH-Me

Y : Ph-CH=CH-Me

Soient X_1 et Y_1 les produits respectivement obtenus à partir de X et Y.

6.1) Ecrire, à l'aide de formules planes, les équations des 2 réactions.

6.2) Combien de stéréoisomères les produits X_1 et Y_1 sont-ils susceptibles de présenter ? Justifier sans recourir aux formules spatiales.

6.3) Décrire le mécanisme en cause lors de l'apparition de X_1 . En déduire le (ou les) stéréoisomère(s) formé(s).