

EPREUVE DE FIN DE PREMIERE ANNEE-FILIERE TPC

---

CHIMIE

Durée : 4 heures

---

- L'usage de la calculatrice est autorisé.

- 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.

- Chaque exercice devra être rédigé sur une copie séparée.

- Le candidat devra indiquer clairement la numérotation de la question à laquelle il s'efforce de répondre.

## EXERCICE 1 : chimie structurale

1) Le numéro atomique de l'élément iode est  $Z = 53$ .

- 1.1) En déduire la configuration électronique de l'atome d'iode dans son état fondamental. Combien l'atome d'iode possède-t-il d'électrons de valence ? Combien l'atome d'iode possède-t-il d'électrons de nombre quantique secondaire égal à 2 ?
- 1.2) Donner le schéma de Lewis de l'atome d'iode. A quelle famille d'éléments chimiques appartient-il ? Citer deux autres éléments appartenant à la même famille.
- 1.3) Donner également le schéma de Lewis de l'ion iodure  $I^-$ , du diiode  $I_2$  et de l'ion iodate  $IO_3^-$  (l'iode est l'atome central). En déduire la géométrie de l'ion iodate en précisant l'angle approximatif entre deux liaisons iode-oxygène de cet ion.
- 1.4) Sous quel état physique trouve-t-on le diiode pur au laboratoire à  $25^\circ C$  ? Pourquoi sa solubilité dans l'eau est-elle faible ?

2) On se propose de déterminer l'énergie d'attachement électronique de l'iode en utilisant les règles de Slater. On rappelle que dans l'approximation de Slater, l'énergie d'un électron de nombres quantiques  $n$  et  $l$  est donnée par la relation :

$$E_{n,l} = -13,6 \cdot \left( \frac{Z^*}{n^*} \right)^2 \text{ (en eV)}, \text{ où } n^* \text{ est le nombre quantique apparent. On pose } Z^* = Z - \sigma \text{ où } \sigma \text{ est la constante d'écran.}$$

- 2.1) Rappeler la définition de l'énergie d'attachement et écrire l'équation-bilan de la réaction chimique associée.
- 2.2) Donner la signification physique de  $Z^*$ .
- 2.3) En utilisant les valeurs des constantes d'écran données ci-dessous, déterminer, en eV, l'énergie d'un électron de la couche de valence de l'atome d'iode.
- 2.4) Déterminer de même l'énergie d'un électron de la couche de valence de l'ion iodure.
- 2.5) Calculer l'énergie d'attachement électronique de l'iode en précisant clairement le raisonnement. Comment expliquez-vous l'écart important par rapport à la valeur expérimentale de  $-3,44$  eV ?
- 2.6) Comment évolue l'énergie d'attachement électronique quand on se déplace de la gauche vers la droite, dans une même période du tableau périodique ? Justifier brièvement.

Données :

- nombre quantique apparent :

n	1	2	3	4	5
$n^*$	1	2	3	3,7	4

- valeur des constantes d'écran  $\sigma$  en fonction de la configuration électronique :

Configuration électronique	1s	2s/2p	3s/3p	3d	4s/4p	4d	5s/5p
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^5$	0,30	4,15	11,25	21,15	27,75	39,15	45,40
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^6$	0,30	4,15	11,25	21,15	27,75	39,15	45,75

3) Le numéro atomique de l'élément fer est  $Z = 26$

- 3.1) Donner la structure électronique des ions  $Fe^{2+}$  et  $Fe^{3+}$ .
- 3.2) Donner la structure électronique des ions Fe (II) et Fe (III) dans les complexes  $Fe(CN)_6^{4-}$  et  $Fe(CN)_6^{3-}$  dans la théorie du champ cristallin, avec l'hypothèse champ fort (cas de  $CN^-$ ).
- 3.3) Comparer la stabilisation de ces deux complexes par le champ cristallin, en admettant que l'écart énergétique entre les deux niveaux des orbitales d,  $\Delta_o$ , est quasiment le même pour les deux complexes. On notera  $P$  l'énergie d'appariement des électrons pour les deux complexes.
- 3.4) Prévoir les propriétés magnétiques de ces complexes.
- 3.5) Les ions  $Fe^{3+}$  et  $Fe(CN)_6^{4-}$  réagissent, sans intervention d'autres ions, pour donner un solide bleu. Indiquer la formule de ce solide.

## EXERCICE 2 : cinétique

Données :  $E^\circ (I_2/I^-) = 0,62 \text{ V}$  ;  $E^\circ (S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$  ; On prendra  $(RT/F) \cdot \ln(x) = 0,06 \log(x)$ .

On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodures par les ions peroxydisulfates  $S_2O_8^{2-}$  en solution aqueuse.

### 1) Réaction étudiée

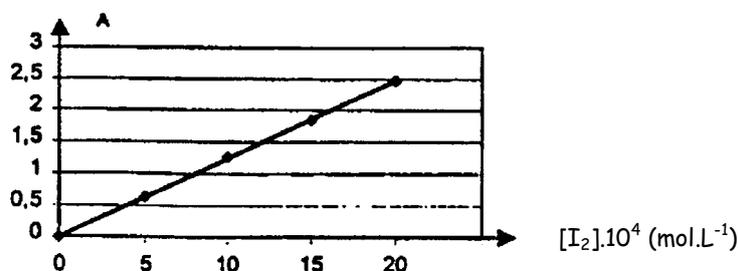
- 1.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction (1) entre les ions iodures et les ions peroxydisulfates. Exprimer puis calculer sa constante d'équilibre. Conclure.
- 1.2) Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée. Préciser cette couleur.

### 2) Suivi de la réaction

La réaction (1) sera suivie en mesurant l'absorbance de la solution au cours du temps. On rappelle la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance  $A$  d'une solution de  $I_2$  à la concentration  $C$  placée dans une cuve d'épaisseur  $l$  :  $A = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot C$  où  $\epsilon_\lambda$  est le coefficient d'absorption molaire de  $I_2$  à la longueur d'onde  $\lambda$ .

- 2.1) Si on souhaite vérifier cette loi, comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer expérimentalement cette longueur d'onde ?
- 2.2) Faire le lien entre cette longueur d'onde et la couleur d'une solution aqueuse de diiode.

A la longueur d'onde de 545 nm, on mesure l'absorbance  $A$  de différentes solutions de diiode préparées à partir d'une solution mère de diiode à  $2 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ . On obtient la courbe suivante.



- 2.3) Expliquez comment vous prépareriez 20 mL de la solution de diiode à  $5 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$  à partir de la solution mère (volumes prélevés, verrerie utilisée).
- 2.4) La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ?

### 3) Etude cinétique

On suppose que la réaction étudiée admet un ordre partiel  $p$  par rapport aux ions iodures et un ordre partiel  $n$  par rapport aux ions peroxydisulfates.

A l'instant  $t = 0$ , on mélange 25 mL de solution d'iodure de potassium à  $0,250 \text{ mol.L}^{-1}$  et 15 mL de solution de peroxydisulfate d'ammonium à  $6,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .

- 3.1) Calculer les concentrations des réactifs juste après le mélange et avant que ne débute la réaction. Montrer sans calcul supplémentaire que ces conditions initiales permettent de déterminer l'ordre de la réaction par rapport aux ions peroxydisulfates. Donner alors l'expression de la constante apparente de vitesse.
- 3.2) En faisant un bilan de matière, déterminer la concentration en peroxydisulfate à un instant  $t$  en fonction de la concentration en diiode à ce même instant.
- 3.3) En supposant la réaction d'ordre 1 par rapport aux ions peroxydisulfates, établir quelle fonction de sa concentration  $[S_2O_8^{2-}]$  il faut tracer expérimentalement pour le vérifier.

### 4) Résultats

- 4.1) Expliquer brièvement comment à partir de la mesure de l'absorbance du mélange au cours du temps, on pourra déterminer à tout instant la concentration en ions  $S_2O_8^{2-}$ .
- 4.2) On obtient les résultats suivants. Montrer que ces résultats sont en accord avec une cinétique d'ordre 1.

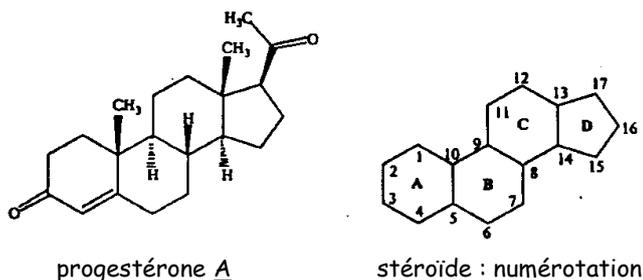
$t \text{ (min)}$	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

- 4.3) Calculer la constante apparente de vitesse.

### EXERCICE 3 : chimie organique

Données : Masses molaires ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) : H : 1,0      C : 12,0      O : 16,0      Mg : 24,3      I : 126,9.

#### 1) Stéréochimie, spectroscopie infrarouge

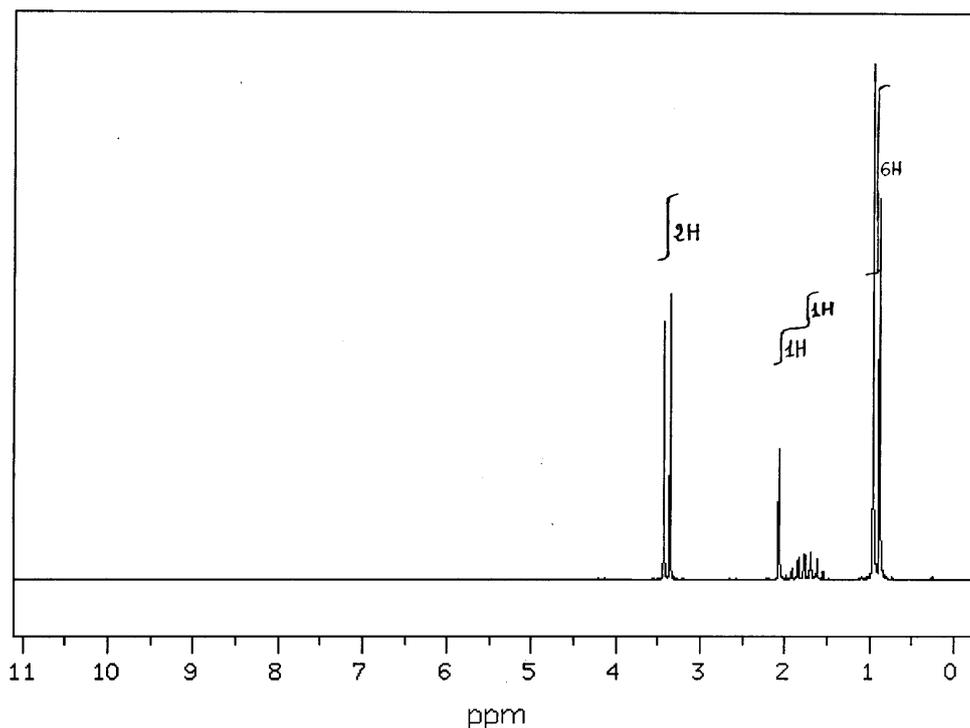


La numérotation des carbones d'un stéroïde est rappelée ci-dessus.

- 1.1) Indiquer les numéros des atomes de carbone asymétriques de la progesterone A.
- 1.2) Les cycles B et C présentent une jonction *trans*. Représenter en conformation chaise dans l'espace deux cycles à six atomes de carbone accolés par une liaison C-C et présentant cette même stéréochimie. On figurera les liaisons C-H d'un des deux cycles en précisant lesquelles sont axiales (a) et lesquelles sont équatoriales (e).
- 1.3) La progesterone A présente deux fonctions cétone, dont les vibrations de valence sont observées à  $1670\text{ cm}^{-1}$  et  $1700\text{ cm}^{-1}$  en spectroscopie IR. Attribuer ces absorptions en justifiant votre raisonnement.

#### 2) Spectroscopie RMN

Le spectre ci-dessous correspond au spectre  $^1\text{H}$ -RMN du 2-méthylpropan-1-ol, noté B.



- 2.1) Donner la représentation semi-développée du composé B.
- 2.2) Interpréter le spectre  $^1\text{H}$ -RMN du composé B (déplacement chimique, nombre de protons, multiplicité des signaux...)

3) On se propose de synthétiser la 2-méthylheptan-4-one, phéromone d'alarme de plusieurs espèces de fourmis.

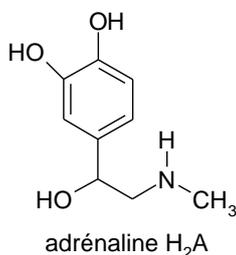
- 3.1) On fait réagir de l'acide iodhydrique concentré (HI en solution aqueuse) en large excès sur le 2-méthylpropan-1-ol, noté B. On obtient un composé C de formule  $\text{C}_4\text{H}_9\text{I}$ .
  - 3.1.1) Ecrire l'équation-bilan de la réaction et proposer un mécanisme pour la formation de C, sachant que l'acide iodhydrique est un acide fort.
  - 3.1.2) Pourquoi travaille-t-on avec un large excès d'acide iodhydrique ?

- 3.2) Dans une ampoule de coulée, on introduit 9,56 g de C dans 40 mL d'éther éthylique anhydre (éthoxyéthane). On verse cette solution goutte à goutte dans un ballon tricol, contenant 1,9 g de magnésium et quelques cristaux de diiode. Le ballon est également surmonté d'un réfrigérant prolongé d'un tube garni de chlorure de calcium. L'addition terminée, on chauffe à reflux pendant 25 minutes.
- 3.2.1) Ecrire la réaction qui a lieu. Nommer le produit D obtenu.
- 3.2.2) Pourquoi l'éther doit-il être anhydre ? Citer une méthode permettant de sécher l'éther pour le rendre anhydre.
- 3.2.3) A quoi sert le tube à chlorure de calcium ?
- 3.2.4) A quoi servent les cristaux de diiode ?
- 3.2.5) Que signifie chauffer à reflux ?
- 3.2.6) Calculer et discuter les quantités de magnésium et de C utilisées.
- 3.3) On refroidit, puis on ajoute goutte à goutte dans le tricol une solution de 4,50 g de butanal dans 10 mL d'éther anhydre. Après hydrolyse acide, décantation et purification, on obtient 3,50 g d'un liquide incolore noté E.
- 3.3.1) Donner le schéma réactionnel de la réaction entre D et le butanal et écrire le bilan de l'hydrolyse acide. Nommer le composé E.
- 3.3.2) Quel est l'intérêt de se placer en milieu acide au cours de l'hydrolyse ?
- 3.3.3) Représenter dans l'espace les stéréoisomères de configuration de E et donner la configuration absolue des atomes de carbone asymétriques. On précisera l'ordre de priorité des substituants.
- 3.3.4) Calculer le rendement de toute l'opération (passage de C à E).
- 3.3.5) La réaction entre D et le butanal est-elle stéréosélective ? Justifier et en déduire si le liquide E obtenu possède une activité optique.
- 3.4) L'alcool E est finalement oxydé en la 2-méthylheptan-4-one par le permanganate de potassium en milieu acide. Ecrire l'équation-bilan de la réaction sachant que le réducteur conjugué de l'ion permanganate est l'ion  $Mn^{2+}$ .

#### EXERCICE 4 : chimie des solutions

Données :

- constantes d'acidité de l'adrénaline, notée  $H_2A$  :

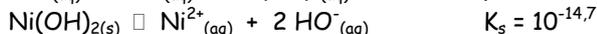


$$K_1 = \frac{[H_2A] \cdot [H_3O^+]}{[H_3A^+]} = 10^{-8.7}$$

$$K_2 = \frac{[HA^-] \cdot [H_3O^+]}{[H_2A]} = 10^{-10.2}$$

$$K_3 = \frac{[A^{2-}] \cdot [H_3O^+]}{[HA^-]} = 10^{-14.2}$$

- constantes d'équilibre mettant en jeu l'ion  $Ni^{2+}$  :



On négligera toute autre réaction faisant intervenir l'ion  $Ni^{2+}$  dans l'eau.

##### 1) Acido-basicité de l'adrénaline

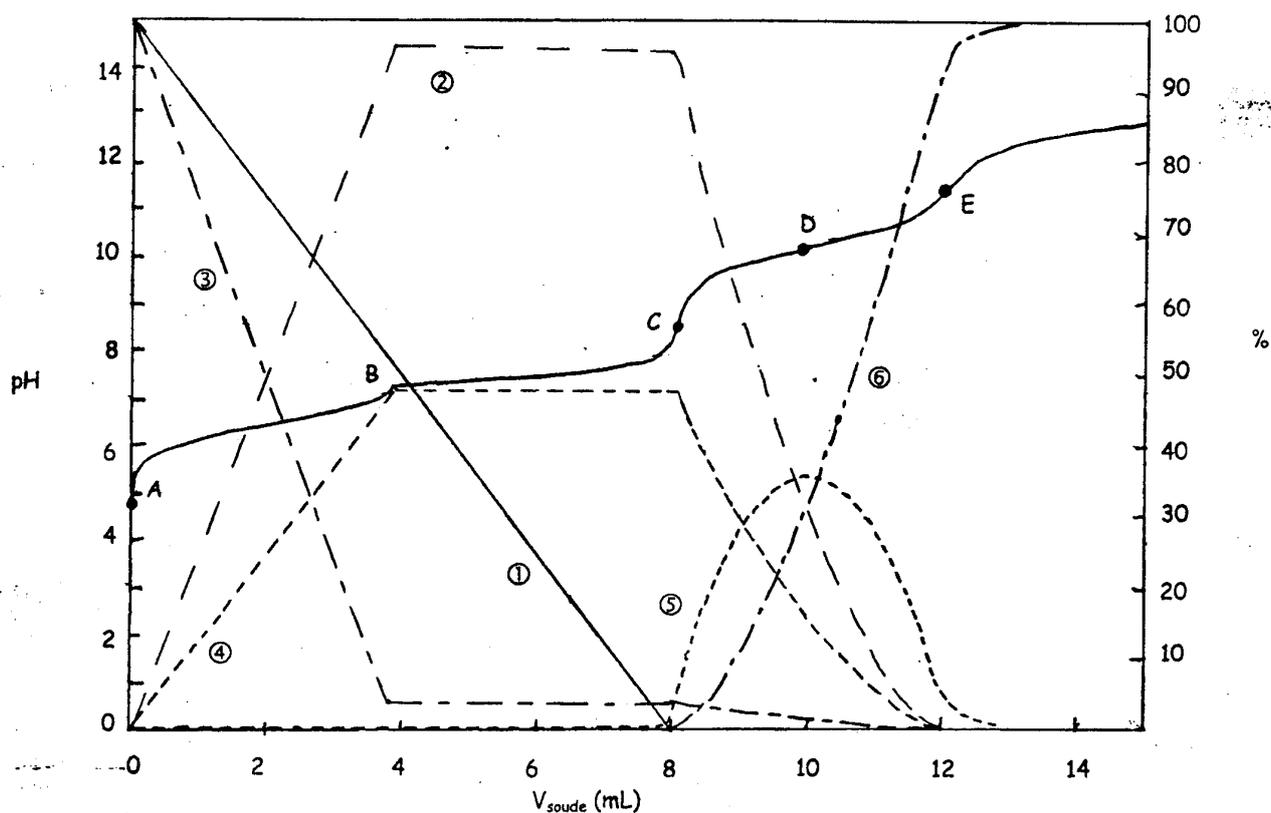
- 1.1) D'après la formule de l'adrénaline, quels sont les sites présentant en solution aqueuse des propriétés acides ou basiques ?
- 1.2) Sachant que la valeur de  $pK_2$  égale à 10,2 est associée à l'une des fonctions phénol, déterminer laquelle puis établir le diagramme de prédominance de l'adrénaline en fonction du pH.

##### 2) Titrage d'une solution d'adrénaline par l'hydroxyde de sodium

- 2.1) Calculer le pH d'une solution aqueuse d'adrénaline à la concentration  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  introduite sous la forme de sel  $H_3A^+, Cl^-$ .
- 2.2) Peut-on titrer séparément par la soude les différentes acidités de l'adrénaline ?

##### 3) Titrage d'une solution d'adrénaline en présence de sels de nickel (II)

Soit une solution S contenant  $\text{H}_3\text{A}^+\text{Cl}^-$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et  $\text{Ni}^{2+}, 2\text{Cl}^-$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$ . A l'aide d'un logiciel approprié, la courbe de titrage de 10 mL de la solution S par la soude à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$  a été simulée ainsi que le diagramme de distribution des variations des pourcentages de toutes les espèces solubles en quantité non négligeable (pourcentages rapportés à A total ou Ni total).



Dosage de  $\text{H}_3\text{A}^+\text{Cl}^-$  à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  et de  $\text{Ni}^{2+}, 2\text{Cl}^-$  à  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  par la soude à  $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$

- |  |   |   |
|--|---|---|
| ① : $\text{Ni}^{2+}/\text{Ni total}$         | ② : $\text{Ni}(\text{HA})^+/\text{A total}$ | ③ : $\text{H}_3\text{A}^+/\text{A total}$ |
| ④ : $\text{Ni}(\text{HA})^+/\text{Ni total}$ | ⑤ : $\text{H}_2\text{A}/\text{A total}$     | ⑥ : $\text{HA}^-/\text{A total}$          |

- 3.1) Pour la portion de courbe comprise entre les points A et B, écrire l'équation de la (des) réaction(s) qui se produi(en)t en justifiant brièvement. Comparer les rythmes de variation des pourcentages des courbes ② et ④.
- 3.2) Pour la portion de courbe comprise entre les points B et C, écrire l'équation de la (des) réaction(s) qui se produi(en)t en justifiant brièvement.
- 3.3) Même question entre les points C et D.
- 3.4) Même question entre les points D et E.

## EXERCICE 5 : cristallographie

Données : rayon atomique de Mg :  $r = 160 \text{ pm}$  ; masse volumique de Mg solide :  $\rho = 1,74 \text{ g.cm}^{-3}$  ; rayon ionique de  $\text{Mg}^{2+}$  :  $r_+ = 78 \text{ pm}$ .  
nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  ; masse molaire de Mg :  $24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

- 1) Décrire sommairement la nature des interactions dans un cristal de magnésium et dans un cristal d'oxyde de magnésium ( $\text{MgO}$ ). Dans chaque cas, indiquer deux propriétés qui en découlent.

- 2) Le magnésium cristallise selon une structure hexagonale compacte, représentée figure 1. Dessiner la maille à base losange correspondant à cette structure, en précisant la valeur de l'angle  $\gamma$ .

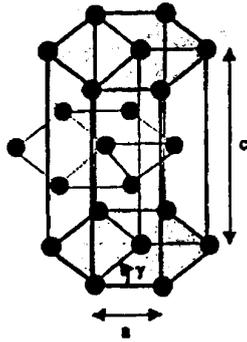


Figure 1 : représentation de la structure hexagonale compacte de Mg

- 3) Combien y a-t-il d'atomes de magnésium dans la maille à base losange ? Représenter le motif sur le dessin de cette maille.
- 4) En utilisant les données, calculer les paramètres  $a$  et  $c$ .
- 5) L'oxyde  $MgO$  cristallise selon une structure de type  $NaCl$ . Représenter cette structure (on dessinera la maille élémentaire du réseau anionique en y indiquant les positions occupées par les anions et les cations) et préciser la nature des sites occupés par les cations dans le réseau des anions.
- 6) Combien y a-t-il de motifs dans la maille représentée dans la précédente question ? Préciser la coordinence de chaque type d'ion vis-à-vis de l'autre.
- 7) Le paramètre de la maille pour le cristal réel de  $MgO$  vaut 420 pm. En déduire la valeur du rayon ionique de l'ion oxyde. Montrer que le réseau anionique n'est pas compact.

Fin de l'énoncé