

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 4 exercices indépendants.

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

Exercice 1

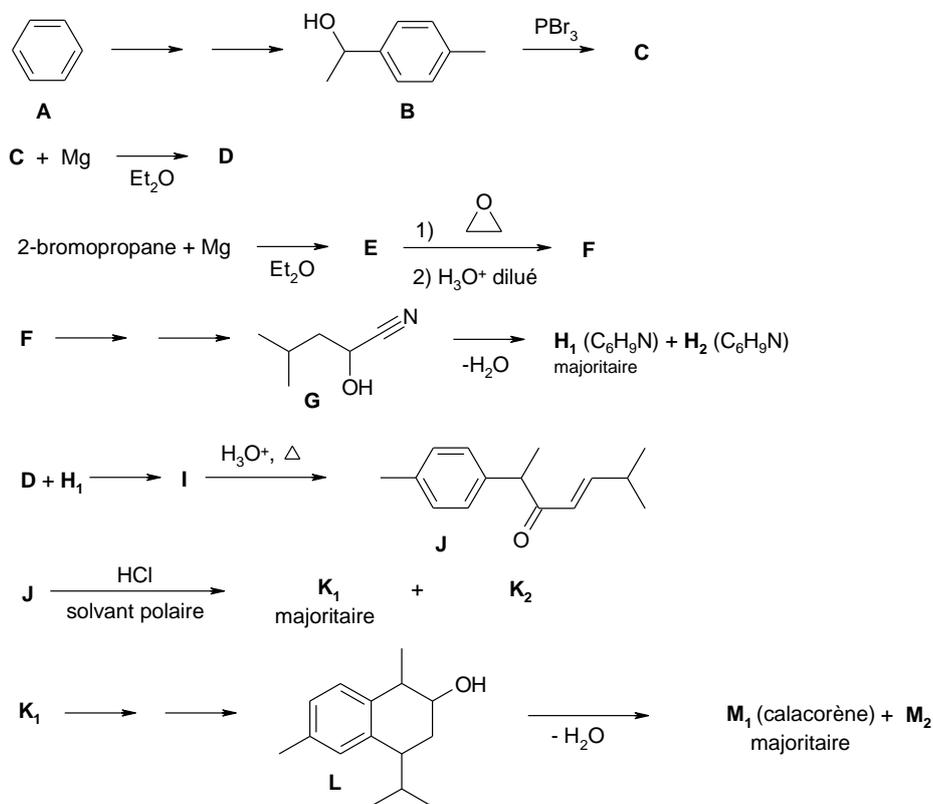
L'utilisation du magnésium en chimie organique remonte au début du 20^{ème} siècle avec la découverte des organomagnésiens. Leur intérêt en synthèse organique est considérable : ils permettent en effet d'obtenir une grande variété de composés ainsi que l'allongement de chaînes carbonées.

1. Synthèse d'un organomagnésien

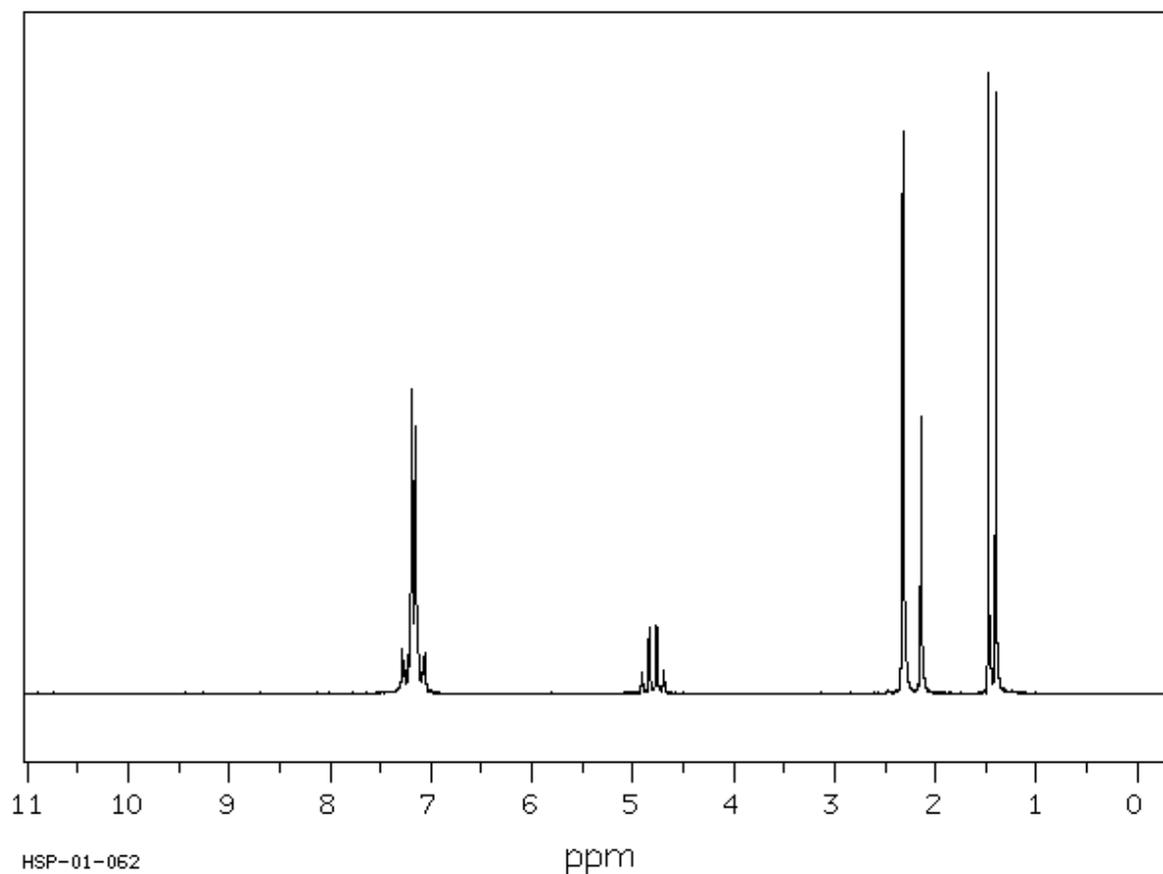
- 1.1. La découverte des organomagnésiens a valu à leur inventeur le Prix Nobel de chimie en 1912. Quel est le nom de ce chimiste français ? A partir de quels réactifs s'effectue la synthèse d'un organomagnésien ?
- 1.2. Donner, en le justifiant, 2 critères que doit respecter le solvant utilisé pour une synthèse magnésienne. Donner le nom et la formule topologique de deux solvants fréquemment utilisés pour effectuer ce type de synthèse.
- 1.3. La synthèse d'un organomagnésien s'effectue dans un tricol surmonté d'un réfrigérant. Quel est le rôle de ce réfrigérant ?
- 1.4. Quelle réaction parasite peut se dérouler au cours de la synthèse ? Comment faire expérimentalement pour l'éviter ?

2. Un exemple d'utilisation en synthèse organique

La synthèse suivante illustre le grand intérêt des organomagnésiens en synthèse organique. Il s'agit de la synthèse au laboratoire d'un sesquiterpène (molécule odorante en C₁₅) : le calacorène, qui est présent dans le clou de girofle notamment.



- 2.1. On donne ci-après le spectre RMN ¹H du composé B. Interpréter ce spectre (déplacement chimique et multiplicité des signaux).
- 2.2. Ecrire la formule topologique des composés C, D, E, F, H₁, H₂, I, K₁, K₂, M₁ et M₂.
- 2.3. Décrire le mécanisme de la réaction E → F. Quelle réaction parasite pourrait se dérouler si l'hydrolyse était menée en milieu acide trop concentré ? Quelle précaution expérimentale supplémentaire permettrait d'éviter celle-ci ?
- 2.4. Préciser les conditions opératoires requises pour déshydrater G. Décrire le mécanisme de la réaction G → H₁. Justifier que H₁ est majoritaire devant H₂.
- 2.5. Détailler le mécanisme de l'étape D + H₁ → I.
- 2.6. Combien J possède-t-il de stéréoisomères de configuration ? Les désigner à l'aide de la nomenclature adaptée (R, S, Z, E) en indiquant la relation de stéréoisomérisie qui existe entre eux.
- 2.7. Décrire le mécanisme de la réaction J → K. Justifier que K₁ est majoritaire devant K₂.
- 2.8. Justifier que M₁ est majoritaire devant M₂.



Exercice 2

Données :

O : Z = 8 S : Z = 16 $M_S = 32,0 \text{ g.mol}^{-1}$ Ti : Z = 22 Pb : $M_{Pb} = 207,2 \text{ g.mol}^{-1}$

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

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

1 eV = $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$

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

Rayon de Bohr : $a_0 = 5,29 \cdot 10^{-11} \text{ m}$

1. Propriétés des éléments

- 1.1. Énoncer précisément les différentes règles qui permettent d'établir la configuration électronique d'un élément à l'état fondamental.
- 1.2. Donner la configuration électronique de l'atome d'oxygène et de l'atome de soufre à l'état fondamental.
- 1.3. Positionner ces deux éléments dans la classification périodique.
- 1.4. Comparer leur électronégativité.
- 1.5. Énergie d'ionisation

On donne les valeurs des constantes d'écran σ en fonction de la configuration électronique :

Configuration électronique	1s	2s/2p	3s/3p
$1s^2 2s^2 2p^4$	0,30	3,45	
$1s^2 2s^2 2p^3$	0,30	3,10	
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$	0,30	4,15	10,55
$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$	0,30	4,15	10,20

Calculer l'énergie de première ionisation pour l'oxygène. Donner le résultat en eV puis en kJ/mol.

- 1.6. Rayon atomique
 - 1.6.1. Evaluer le rayon atomique de l'oxygène puis celui du soufre.
 - 1.6.2. Comparer ces deux valeurs. De manière générale, comment évolue le rayon atomique au sein d'une colonne dans la classification périodique ? Expliquer le sens de cette évolution.

2. Etude du dioxygène.
 - 2.1. Représentation de Lewis.
 - 2.1.1. Proposer une structure de Lewis du dioxygène.
 - 2.1.2. Que savez-vous des propriétés magnétiques du dioxygène ? La formule de Lewis proposée est-elle en accord avec ces propriétés magnétiques ?

 - 2.2. Diagramme d'orbitales moléculaires
 - 2.2.1. Quelles sont les interactions entre orbitales atomiques à considérer ?
 - 2.2.2. Dresser qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires de O_2 en notant Oz l'axe internucléaire. Donner le nom et la forme des différentes OM. Effectuer le remplissage électronique. Donner la configuration électronique de O_2 .
 - 2.2.3. Calculer l'indice de liaison.
 - 2.2.4. Interpréter les propriétés magnétiques de O_2 .
 - 2.2.5. Proposer une structure de Lewis qui rende compte de ces propriétés magnétiques. Au vu de cette structure, justifier la grande réactivité du dioxygène.

3. Les complexes octaédriques dans le modèle du champ cristallin
 - 3.1. Donner la représentation des orbitales atomiques d en précisant leur nom.
 - 3.2. Expliquer le plus précisément possible pourquoi dans un complexe octaédrique, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergies différentes. Construire alors le diagramme énergétique des orbitales atomiques d dans la théorie du champ cristallin. Donner le nom des deux niveaux énergétiques obtenus. Comment appelle-t-on l'écart énergétique les séparant ?

 - 3.3. Complexe du titane.
 - 3.3.1. Quelles sont les configurations électroniques de l'atome de titane et de l'ion Ti^{3+} à l'état fondamental ?
 - 3.3.2. Préciser la configuration électronique des électrons d de l'ion Ti^{3+} dans le cas du complexe hexaaquatitane (III).
 - 3.3.3. Le spectre d'absorption de ce complexe présente une bande large avec un maximum vers 493 nm. Quel est le phénomène qui est responsable de l'absorption de la radiation ? En déduire l'écart énergétique (en eV) entre les deux niveaux d'énergie des OA d.

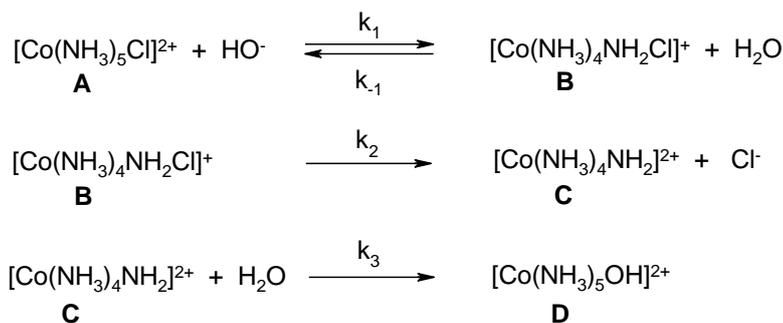
4. Cristallographie
 - 4.1. Structure cubique à faces centrées
 - 4.1.1. Représenter la maille élémentaire de la structure cubique à faces centrées.
 - 4.1.2. Indiquer la position de tous les sites tétraédriques. Quel est leur nombre par maille conventionnelle ?
 - 4.1.3. Soit a le paramètre de la maille. Soit R le rayon atomique de l'espèce cristallisant dans la structure cfc.
 - 4.1.3.1. Quelle est la relation entre R et a ?
 - 4.1.3.2. Exprimer le rayon d'un site tétraédrique noté r_T en fonction de R.

 - 4.2. Structure cristallographique de la galène ou sulfure de plomb PbS .
 - 4.2.1. Quels sont les degrés d'oxydation du soufre et du plomb ?
 - 4.2.2. La galène cristallise dans un réseau de type NaCl. Décrire la maille conventionnelle de la galène.
 - 4.2.3. Calculer le nombre de motifs PbS par maille.

- 4.2.4. Quelle est la coordinence du plomb vis-à-vis du plomb, du soufre vis-à-vis du soufre, du plomb vis-à-vis du soufre ?
- 4.2.5. On donne le paramètre de maille $a = 595 \text{ pm}$ et le rayon ionique du plomb $r_+ = 131 \text{ pm}$. Exprimer la relation simple existant entre a , r_+ et r_- le rayon ionique du soufre. Evaluer alors r_- .
- 4.2.6. Calculer la masse volumique de la galène.

Exercice 3

On étudie la cinétique de la formation du complexe pentamminehydroxocobalt (III), noté **D**, à partir du complexe pentaamminechlorocobalt (III), noté **A**. Des études ont montré que cette réaction d'échange de ligands peut se décomposer en 3 actes élémentaires représentés ci-dessous :



1. Qu'appelle-t-on un acte élémentaire ?
2. Ecrire l'équation-bilan de la formation du pentamminehydroxocobalt (III).
3. Déterminer la vitesse de formation de **D** en fonction des concentrations des réactifs, de la concentration en eau et des constantes de vitesse données. On appliquera l'approximation de l'état quasi-stationnaire aux espèces intermédiaires apparaissant dans le mécanisme, c'est-à-dire **B** et **C**.
4. Montrer que si k_2 est négligeable devant $k_{-1}[\text{H}_2\text{O}]$, la vitesse de la réaction s'écrit : $v = k_1 k_2 [\text{A}][\text{HO}^-] / (k_{-1}[\text{H}_2\text{O}])$

Exercice 4

Données :

Constantes d'acidité pour H_2CO_3 (noté aussi $\text{CO}_{2(\text{aq})}$) : $\text{p}K_{a1}(\text{H}_2\text{CO}_3/\text{HCO}_3^-) = 6,4$; $\text{p}K_{a2}(\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}) = 10,3$

Produits de solubilité : CaCO_3 : $K_{s1} = 10^{-8,3}$; Ca(OH)_2 : $K_{s2} = 10^{-5,3}$

Constante de solubilité du dioxyde de carbone gazeux dans l'eau : $\text{CO}_{2(\text{g})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$ $K = 3 \cdot 10^{-2}$

Potentiels standard d'oxydoréduction à 298 K : $E^\circ_1 = E^\circ(\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}_2) = 0,69 \text{ V}$; $E^\circ_2 = E^\circ(\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}) = 1,51 \text{ V}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

$RT \ln 10 / F = 0,06$

1. On s'intéresse aux propriétés acido-basiques de H_2CO_3 .
 - 1.1. Donner les équilibres associés aux constantes d'équilibres K_{a1} et K_{a2} .
 - 1.2. Identifier les domaines de prédominance sur un axe de pH.
 - 1.3. Quelles propriétés acido-basiques possède l'espèce HCO_3^- ? Comment appelle-t-on une telle espèce ?
 - 1.4. On dose $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution de H_2CO_3 de concentration $C_0 = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ avec une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_1 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. On appelle V le volume en mL d'hydroxyde de sodium versé. Le pH de la solution pour un volume V versé est noté pH_x , où $x = V/V_{\text{éq1}}$ et $V_{\text{éq1}}$ désigne le volume à la première équivalence.
 - 1.4.1. Quelles sont les réactions de dosage ? Calculer leur constante d'équilibre. Ces réactions sont-elles simultanées ou successives ?
 - 1.4.2. Calculer le (ou les) volume(s) équivalent(s).

- 1.4.3. Calculer pH_0 , pH_1 , pH_2 et pH_3 . On considèrera que la dilution est négligeable au cours du dosage. Les calculs de pH seront effectués en utilisant la méthode de la réaction prépondérante.
- 1.4.4. Tracer l'allure de la courbe de dosage en y indiquant précisément les différents points caractéristiques.

2. Solubilité de composés du calcium

- 2.1. On dissout jusqu'à saturation du carbonate de calcium dans l'eau pure : la solubilité du calcaire CaCO_3 est $s = 1,2 \cdot 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
 - 2.1.1. Exprimer la solubilité s en fonction de la concentration des ions Ca^{2+} , puis en fonction des concentrations en CO_3^{2-} , HCO_3^- , H_2CO_3 . Quelle approximation peut être faite ?
 - 2.1.2. Calculer le pH de cette solution. Pour cela, calculer la concentration des ions CO_3^{2-} puis celle des ions HCO_3^- .
- 2.2. L'oxyde de calcium CaO , ou chaux vive, réagit totalement sur l'eau pour donner de la chaux éteinte Ca(OH)_2 .
 - 2.2.1. Quelle est la solubilité de l'hydroxyde de calcium dans l'eau pure ?
 - 2.2.2. Pour détecter rapidement la présence de dioxyde de carbone dans un gaz formé au cours d'une expérience, on fait barboter celui-ci dans une solution d'hydroxyde de calcium (eau de chaux) à la limite de saturation. La solution se trouble. Quelle est la nature du précipité ? Ecrire l'équation-bilan de la réaction prépondérante faisant intervenir entre autres $\text{CO}_{2(g)}$ et les ions Ca^{2+} et OH^- . Déterminer sa constante d'équilibre K' en fonction de K , K_{a1} , K_{a2} , K_e et K_{s1} . Calculer sa valeur.
 - 2.2.3. A partir de quelle pression en CO_2 cette solution se trouble-t-elle ?

3. Oxydo-réduction

On dose $V_0 = 10 \text{ mL}$ d'une solution en milieu acide d'eau oxygénée (ou peroxyde d'hydrogène) H_2O_2 , de concentration C_0 , par une solution de permanganate de potassium KMnO_4 de concentration $C = 2,0 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. L'équivalence a lieu pour un volume $V_1 = 11 \text{ mL}$ de solution oxydante versée.

- 3.1. Quelle est la réaction de dosage ?
- 3.2. Calculer sa constante d'équilibre.
- 3.3. Comment l'équivalence est-elle repérée ?
- 3.4. Pourquoi travaille-t-on en milieu acide ?
- 3.5. Calculer la concentration C_0 .
- 3.6. Evaluer le volume de dioxygène libéré à la température $T = 298 \text{ K}$, sous une pression de 1 bar, le dioxygène étant assimilé à un gaz parfait. On considèrera que la quantité de dioxygène dissous en solution reste négligeable.