

Le sujet comporte une partie relative à la physique et une partie relative à la chimie. A l'intérieur de chacune de ces parties les questions sont largement indépendantes les unes des autres.

CHIMIE

A PROPOS DE L'IODE ET DE SES COMPOSES

PARTIE A : Etude structurale

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

1.a Quelle est la configuration électronique d'un atome d'iode dans son état fondamental ?

1.b Combien cet atome possède-t-il d'électrons de valence et d'électrons de cœur ? Pourquoi distingue-t-on ces deux types d'électrons ?

1.c Donner le schéma de Lewis de l'atome d'iode.

2. Expérimentalement, on mesure l'énergie de première ionisation des halogènes :

fluor F ($Z = 9$), chlore Cl ($Z = 17$), brome Br ($Z = 35$), et iode I.

On trouve les valeurs suivantes : 10,8 eV, 11,8 eV, 13,0 eV et 17,4 eV.

2.a Définir l'énergie de première ionisation d'un élément.

2.b Attribuer aux halogènes chacune de ces différentes valeurs d'énergie d'ionisation. Justifier.

3. Le difluor F_2 oxyde le dichlore Cl_2 en ClF_3 alors que le dichlore oxyde le diiode I_2 en ICl_3 .

3.a Ce résultat est-il prévisible ? Justifier.

3.b Ecrire l'équation de la réaction de formation de ICl_3 .

3.c Que peut-on prévoir comme produit de réaction entre le dibrome et le diiode ?

4 Structures de la molécule de ICl_3 et des ions dérivés

4.a Représenter le schéma de Lewis de la molécule ICl_3 et prévoir sa géométrie. Que dire des angles de valence de cette molécule ?

4.b La molécule ICl_3 est-elle polaire ? Justifier votre réponse.

4.c Déterminer le schéma de Lewis et la géométrie des deux ions suivants : $FICl$ d'atome central I et I .

4.d Représenter les formes mésomères de l'ion iodate IO d'atome central I sachant que pour l'atome d'oxygène $Z = 8$, ainsi que son hybride de résonance.

PARTIE B : Solubilité du diiode dans différents solvants

1. Sous quel état physique trouve-t-on le diiode pur au laboratoire à $25^\circ C$?

Après avoir rappelé la définition de la solubilité, dire pourquoi la solubilité du diiode dans l'eau est faible.

($s_{aq} = 1,36 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ à 25°C).

2. La solution aqueuse de diiode étant colorée, cela permet d'utiliser la spectrophotométrie pour connaître la concentration en diiode d'une solution.

On rappelle la loi de Beer-Lambert donnant l'absorbance A d'une solution de diiode placée dans une cuve d'épaisseur l : $A = \epsilon_{l^2(\lambda)} \cdot l \cdot [I_2]$, expression dans laquelle $\epsilon_{l^2(\lambda)}$ est le coefficient d'extinction molaire du diiode à la longueur d'onde λ .

2.a Préciser la couleur de cette solution aqueuse.

2.b Comment choisit-on habituellement la longueur d'onde de travail λ afin de vérifier la loi de Beer-Lambert ? Quelle courbe doit-on tracer au préalable pour déterminer cette longueur d'onde ?

2.c Quel est le lien entre cette longueur d'onde λ et la couleur de la solution de diiode ?

2.d On dispose d'une solution mère de diiode de concentration $c_0 = 2,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Expliquez comment préparer un volume $V = 20,0 \text{ mL}$ d'une solution de diiode de concentration $c = 5,0 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ à partir de la solution mère (On précisera les volumes prélevés et la verrerie utilisée).

2.e A la longueur d'onde $\lambda = 454 \text{ nm}$, on mesure l'absorbance A de différentes solutions de diiode ainsi réalisées. On obtient les résultats suivants :

$[I_2]$ en mol.L^{-1}	$0,5 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-3}$	$1,5 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-3}$
A	0,65	1,25	1,80	2,45

La loi de Beer-Lambert est-elle vérifiée ? Justifier votre réponse.

2.f Les mesures d'absorbance sont moins précises lorsqu'elles sont supérieures à 1,2. Qu'aurait-on pu faire pour augmenter la précision des mesures sachant que les solutions sont déjà très diluées ?

3. On réalise, à 25°C , un équilibre de partage du diiode entre une phase aqueuse et une phase organique constituée de tétrachlorométhane CCl_4 non miscible à l'eau.

- La concentration du diiode dans la phase organique, déterminée par spectrophotométrie, est égale à $[I_2]_{\text{CCl}_4} = 7,40 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.
- La concentration du diiode dans la phase aqueuse est déterminée par titrage.

Pour cela, on dose un volume $V_0 = 100,0 \text{ mL}$ de la solution aqueuse préalablement séparée de la phase organique par une solution aqueuse de thiosulfate de sodium de concentration $C = 1,24 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. On observe l'équivalence pour un volume de solution de thiosulfate de sodium versé $V_E = 13,7 \text{ mL}$.

3.a. Préciser la couleur de la solution de diiode dans le tétrachlorométhane. La mesure de l'absorbance de cette solution s'est-elle faite à la même longueur d'onde qu'à la question 2.e précédente ? Justifier votre réponse.

3.b Comment repère-t-on l'équivalence dans le dosage de la phase aqueuse ?

3.c Calculer la concentration $[I_2]_{\text{H}_2\text{O}}$ de diiode dans la phase aqueuse.

3.d En déduire la valeur du coefficient de partage, à 25°C , du diiode $K_p(I_2) = [I_2]_{\text{H}_2\text{O}} / [I_2]_{\text{CCl}_4}$, puis celle de la solubilité s_{org} du diiode dans le tétrachlorométhane à 25°C . Conclusion ?

3.e Aurait-on pu déterminer la concentration du diiode dans CCl_4 par le même dosage que celui décrit précédemment ? Justifier votre réponse.

PARTIE C : Etude cinétique de la synthèse du diiode suivie par spectrophotométrie

1. On se propose de déterminer l'ordre et la constante de vitesse de la réaction d'oxydation des ions iodure par les ions peroxydisulfate $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ en solution aqueuse.

Dans cette réaction, seule la solution aqueuse de diiode est colorée.

Données : $E^\circ(\text{I}_{2\text{aq}}/\text{I}^-) = 0,62 \text{ V}$ et $E^\circ(\text{S}_2\text{O}_8^{2-}/\text{SO}_4^{2-}) = 2,01 \text{ V}$.

On prendra $(RT/F) \ln(x) = 0,06 \lg(x)$.

1.a Ecrire l'équation de la réaction étudiée.

1.b Exprimer puis calculer sa constante d'équilibre. Conclure.

2. Des études expérimentales montrent que la vitesse de cette réaction dépend uniquement de la concentration en ions I^- et $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$.

Ainsi la vitesse de la réaction s'écrit : $v = -d[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]/dt = k[\text{I}^-]^\alpha [\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]^\beta$.

Cette réaction est étudiée à température ambiante.

A l'instant $t = 0$, on mélange un volume $V_1 = 15,0 \text{ mL}$ de solution de peroxydisulfate d'ammonium de concentration $C_1 = 6,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ et un volume $V_2 = 25,0 \text{ mL}$ de solution d'iodure de potassium de concentration $C_2 = 0,250 \text{ mol.L}^{-1}$.

2.a Soient C_0 la concentration initiale de $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ et C celle de I^- dans le mélange. Qu'observe-t-on ? Simplifier alors la loi de vitesse en introduisant k' , la constante de vitesse apparente.

2.b Ecrire le bilan de matière en concentration en notant x l'avancement volumique de la réaction en mol.L^{-1} .

A un instant de date t , exprimer $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t$ en fonction de $[\text{I}_2]_t$.

2.c A partir de la loi de vitesse obtenue et sachant que $\beta = 1$, établir la loi cinétique en $[\text{S}_2\text{O}_8^{2-}]_t$.

Quelle courbe faut-il tracer pour vérifier la valeur $\beta = 1$?

3. Des mesures de l'absorbance de la solution en fonction du temps (*dans les mêmes conditions expérimentales que dans la partie B*) ont permis d'obtenir le tableau de résultats suivant :

t en min	0	4	8	12	16
A	0	0,349	0,670	0,940	1,178

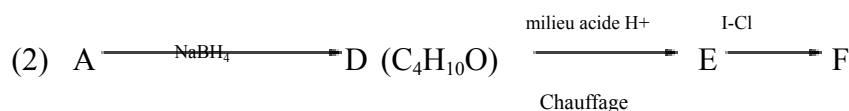
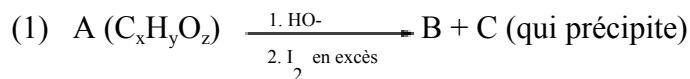
3.a. Montrer que ces résultats sont en accord avec $\beta = 1$.

3.b Calculer la constante apparente de vitesse.

3.c En déduire la constante de vitesse si l'on suppose que $\alpha = 1$.

PARTIE D : Quelques composés iodés en chimie organique

Soit la séquence réactionnelle suivante :



1.a Des études de spectrométrie de masse ont permis de déterminer la masse molaire du composé A : $M = 72,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

Ses pourcentages massiques en carbone et en hydrogène sont respectivement 66,7% et 11,1%.

Déterminer la formule brute de A sachant que $M_C = 12,0 \text{ g.mol}^{-1}$, $M_H = 1,0 \text{ g.mol}^{-1}$ et $M_O = 16,0 \text{ g.mol}^{-1}$.

1.b Le spectre RMN de A présente les signaux suivants :

- $\delta = 1,2 \text{ ppm}$, triplet, intégration 3H
- $\delta = 2,2 \text{ ppm}$, singulet, intégration 3H
- $\delta = 2,5 \text{ ppm}$, quadruplet, intégration 2H

Attribuer les signaux de RMN aux différents groupes de protons de A. Proposer une formule développée pour A et nommer A.

Données : Déplacements chimiques (en ppm) de quelques protons caractéristiques (en gras) :

δ en ppm	0	0,8 à 1,5	5,2 à 5,7	2,5 à 3,1	1,0 à 5,5
	$(CH_3)_4Si$	R-CH ₃	$R_2C=CHR'$	R-C $\equiv$ C-H	R-OH

δ en ppm	2,0 à 2,6	5,0 à 8,5	7,8 à 8,2	2,0 à 2,5	6,0 à 9,5
	R-C(=O)-CH ₃	R-NH-C(=O)-R'	H-C(=O)-NR ₂	Ar-CH ₃	Ar-H

1.c Ecrire l'équation de la réaction (1) et trouver les composés B et C. Nommer le composé C qui précipite. Quel est le nom du test caractérisé par cette réaction ? Que met-il en évidence ?

2.a Quelle est la nature du réactif $NaBH_4$? Nommer ce réactif. Ecrire la formule développée du composé D obtenu. Ce composé D présente un atome de carbone asymétrique. Dessiner la configuration (S) de D en représentation de Cram.

2.b Quelle est la nature de la réaction qui forme E ? Ecrire le mécanisme de formation de l'isomère prépondérant E. Quel est l'isomère E' formé en même temps que E. Pourquoi E est-il prépondérant ? Comment qualifie-t-on alors cette réaction ?

2.c Comment est polarisée la liaison I-Cl ? Quelle est la nature de la réaction qui forme F ? Le composé F présente deux atomes de carbone asymétriques. Représenter les différents stéréoisomères de F. Ecrire le mécanisme de formation de F. La réaction de formation de F est-elle stéréosélective ? Justifier votre réponse.