CONCOURS ESIM Entrepreneur Industrie Session 2001

Filière PC

EPREUVE DE CHIMIE

(Physique 3 PC)

Durée :3 heures

Calculatrice autorisée

Toutes les données numériques utiles se trouvent en annexe à la fin de l'énoncé.

A propos de l'iode

L'iode a été découvert en 1811 par B. Courtois à Paris. Sa couleur violette lui a donné son nom (en grec : iodes = violet).

1. Architecture de la matière

1.1 L'élément iode

1.1.1 L'iode a pour numéro atomique Z = 53. Ecrire sa structure électronique. A quelle famille appartient cet élément ?

1.1.2 Calculer la charge nucléaire effective Z* pour un électron de la couche de valence selon les règles de Slater données en annexe.

1.1.3 Calculer l'affinité électronique de l'iode selon Slater. Comparer à la valeur expérimentale macroscopique: 259,2 $kJ.mol^{-1}$

1.2 Le diiode

1.2.1 Donner la structure de Lewis de la molécule de diiode.

1.2.2 Le diiode est solide à température ordinaire (cristal violet). En première approximation, il s'agit d'une maille cfc.

a) En assimilant grossièrement la molécule de diiode à une sphère, représenter la structure cfc. Quel est l'indice de coordination d'une telle structure ?

b) En réalité, la structure cfc est déformée de par la géométrie de I_2. Les paramètres de la maille cubique déformée sont: a = 726 pm, b = 479 pm et c = 979 pm. Calculer la masse volumique du cristal de diiode.

c) Expliquer en quelques lignes pourquoi un tel cristal est dit cristal moléculaire de type Van der Waals. Connaissant l'enthalpie de sublimation du diiode, estimer l'énergie d'une liaison de Van der Waals entre deux I_2.

1.3. Les ions iodate et triiodure

1.3.1 On prépare le diiode à partir des algues marines ou à partir des iodates. L'ion iodate a pour formule IO_3^- Donner ses divers mésomères, préciser le mésomère de plus fort poids puis déduire sa géométrie dans la méthode VSEPR.

1.3.2 L'ion iodure I^- réagit facilement avec le diiode pour former l'ion triiodure I_3^-. Le mésomère prédominant correspond à la charge moins localisée sur l'atome central. Donner sa structure de Lewis et justifier alors qu'un tel ion soit quasi linéaire.

2. Réactions en solution aqueuse

2.1 Solubilité du diiode

2. 1.1 Le diiode solide se dissout dans l'eau selon l'équilibre : $I_2(s) \rightleftharpoons I_2(aq)$ ($K_S = 1{,}3.\ 10^3$)
Quelle est la solubilité molaire volumique du diiode ?

2.1.2 On accroît fortement cette solubilité en dissolvant le diiode dans une solution d'iodure de potassium en raison d'un équilibre de complexation :

$I_2(aq) + I^- \rightleftharpoons I_3^-$ (K_f)

a) Calculer la constante de formation du complexe connaissant les potentiels standard redox des couples I_3^- / I^- et I_2/ I_3^-.

b) En déduire la solubilité molaire volumique du diiode dans 1 L d'une solution de KI de concentration C_o = 0, 1 $mol.L^{-1}$. Comparer au résultat du 2. 1. 1.

2.2 Diagramme EpH de l'eau d'iode

• On trouve dans l'eau d'iode les espèces suivantes: $I_{2\,(aq)}$ noté I_2 , I^- , I_3^- , IO_3^- et HIO_3
• Vous pourrez trouver en annexe les données acidobasiques et redox.
• On appelle C la concentration totale en *élément* iode dissous. On prendra C = 0,1 $mol.L^{-1}$

2.2.1
a) Exprimer C en fonction de toutes les espèces présentes dans l'eau d'iode.
b) Classer ces diverses espèces selon leur nombre d'oxydation ; on utilisera le nombre d'oxydation moyen fractionnaire pour I_3^- .
Par la suite, on admettra que la frontière entre deux espèces correspond à la majorité de ces deux espèces vis à vis des autres.

2.2.2 Frontière acidobasique : donner le diagramme de prédominance de HIO_3/ IO_3^-
2.2.3 Frontière redox : trouver l'équation de la droite frontière correspondant à l'équirépartition de l'élément iode entre les deux espèces des couples suivants

a) I_3^- / I^-

b) I_2 / I_3^-

c) HIO_3 / I_2 et IO_3^- /I_2

2.2.4 Obtention du diagramme potentielpH
a) Etudier les dismutations éventuelles.
b) En déduire le diagramme définitif
c) Pourquoi la solubilité du diiode augmentetelle fortement en milieu basique ?
Ecrire la RP bilan traduisant la dissolution de $I_2(s)$ à pH= 10.

3. Thermodynamique et cinétique chimiques

3.1 Etude de l'équilibre de synthèse de HI
On se propose d'étudier ici la synthèse de l'iodure d'hydrogène selon l'équilibre en phase gazeuse:

$$H_2 + I_2 \rightleftharpoons 2\,HI \quad (K°)$$

Une expérience réalisée à 650 K à partir d'un mélange de dihydrogène et de diiode équimolaire (C_0) conduit à un taux de conversion de 80%.
3.1.1 Calculer la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction à 650 K.
3.1.2 Préciser l'influence de la pression sur un tel équilibre.
3.1.3 Préciser l'influence de l'ajout élémentaire de dihydrogène à température fixée.
3.1.4 Quelle relation lie les constantes de vitesse k_1 (réaction sens 1), k_2 (réaction sens 2) et la constante d'équilibre K° si la loi de Van't Hoff est vérifiée ?
3.2 **Mécanisme réactionnel de photolyse de dissociation de HI.**
Vers 150°C, on peut dissocier totalement HI par photolyse selon le mécanisme:

$HI\ (+h\,\nu) \rightarrow H^{\bullet} + I^{\bullet}$ $\quad v_1 = k_1 . I_o . [HI]$
$H^{\bullet} + HI \rightarrow \mathbf{H_2 + I^{\bullet}}$ constante de vitesse k_2
$H^{\bullet} + I_2 \rightarrow HI + I^{\bullet}$ constante de vitesse k_3
$2I^{\bullet} \xrightarrow{paroi} \mathbf{I_2}$ constante de vitesse k_4

3.2.1 Ecrire l'équation bilan. S'agitil d'un mécanisme par stades ou en chaînes ?
3.2.2 Déduire la vitesse globale de réaction en fonction de I_o, des constantes de vitesse et des concentrations de HI, I_2 et H_2. Cette réaction admetelle un ordre ? un ordre initial ?

4. Chimie organique

On se propose d'étudier ici deux réactions où figure l'élément iode en tant qu'électrophile sous 1'angle du contrôle orbitalaire.

4.1 Etude d'une réaction d'addition électrophile

On étudie l'action du chlorure d'iode sur le 2méthylpropène, noté A.

4.1.1 Donner la structure de Lewis du chlorure d'iode et préciser sa polarité.

4.1.2 Le produit B majoritaire est le 2chloro3iodo2méthylpropane proposer un mécanisme réactionnel justifiant la régiosélectivité observée.

4.1.3 On modélise un groupe méthyle par un hétéroatome X porteur d'un doublet libre.

a) En utilisant les paramètres de Hückel présents en annexe,donner le déterminant séculaire associé aux électrons π de A.

b) Des solutions données en annexe, déduire le diagramme énergétique.

c) Définir et représenter les orbitales moléculaires HO et BV de A.

d) Donner le diagramme d'orbitales moléculaires du dichlore Cl_2.

e) Définir les orbitales moléculaires HO et BV du chlorure d'iode par analogie avec celle du dichlore.

f) La dissymétrie de la molécule de chlorure d'iode se traduit par des coefficients différents pour les atomes d'iode et de chlore ; en déduire la représentation de son orbitale moléculaire BV.

g) Préciser l'interaction frontalière à considérer lors de l'attaque du chlorure d'iode sur A.

h) Comparer la réactivité de ICl vis à vis de A et de l'éthène puis justifier la régiosélectivité.

4.2 Etude d'une réaction de substitution électrophile

4.2.1 On étudie l'action du diiode sur le benzène.

a) Pourquoi ne peuton réaliser directement l'iodation du benzène comme on réalise la bromation du benzène ?

b) On ajoute alors des ions Ag^+. Expliquer pourquoi la réaction se produit alors et proposer un mécanisme réactionnel.

4.2.2 On compare désormais à la réaction précédente l'action du diiode sur le phénol dans les mêmes conditions

a) D'après les règles de Holleman, quel produit majoritaire obtienton par monosubstitution ? Justifier ce résultat en contrôle cinétique.

b) En se reportant à l'annexe, justifier en contrôle orbitalaire, l'activation ou la désactivation et la régiosélectivité observée.

Annexe: Données numériques

Iode : numéro atomique Z = 53 et masse molaire atomique M = 126,9 **g.mol^{-1}**

. Enthalpie standard de sublimation: 62,4 kJ.mol^{-1}

Règles de Slater : $E_i = -13{,}6 \left(\frac{Z_i^*}{n_i^*}\right)^2$ en eV

avec Zi* numéro atomique effectif et ni* nombre quantique principal effectif

L'écran exercé sur un électron de type (ns)(np) –

par un autre électron (ns)(np) est de 0,35 ;

par un électron de la couche (n 1) est de 0,85

par un électron des couches $\leq$ (n 2) est de 1.

Le nombre quantique principal effectif pour $n_i = 5$ est $n_i^* = 4$.

Constante d'acidité K_a : HIO_3 / IO_3^- $pK_a = 0{,}8$.

Potentiels standard redox E°(V)

. Potentiels standard redox E°(V) :

I_2 / I^- : $E_1° = 0{,}62$ V; I_2 / I_3^- : $E_2° = 0{,}79$ V ; I_3^- / I^- : $E_3° = 0{,}54$ V ; HIO_3 / I_2 : $E_4° = 1{,}17$ V.

. Constantes physiques :

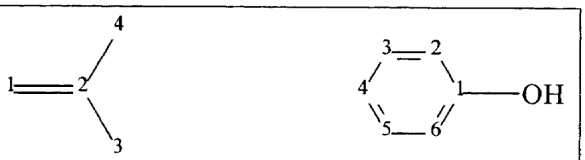
$e = 1{,}6\ 10^{-19}$ C; $R = 8{,}314$ J.K^{-1}.mol^{-1}; $N_A = 6{,}02\ 10^{23}$ mol^{-1} ; 2,3 RT/F = 0,06 V.

. Théorie de Hückel :

Atome ou groupe	Nombre d'électrons	Intégrale coulombienne	Intégrale De résonance
Carbone	1	α	$\beta_{C\text{-}C} = \beta$
Méthyle (hétéroatome)	2	$\alpha + 2\beta$	$\beta_{C\text{-}Me} = 0{,}7\beta$

Molécules	Energie de la HO	Energie de la BV
Ethène et benzène	$\alpha + \beta$	$\alpha - \beta$
Phénol	$\alpha + 0{,}883\ \beta$	$\alpha - \beta$

Racines déterminant séculaire 2-méthylpropène	$x_1 = -2{,}473$; $x_2 = -2$; $x_3 = -0{,}693$; $x_4 = 1{,}166$
Coefficients de la HO du 2-méthylpropène	$C_1 = 0{,}786$; $C_2 = 0{,}545$; $C_3 = C_4 = -0{,}292$
Coefficients de la BV du 2-méthylpropène	$C_1 = 0{,}642$; $C_2 = -0{,}749$; $C_3 = C_4 = 0{,}166$
Coefficients de la HO du phénol	$C_2 = C_6 = 0{,}33$; $C_3 = C_5 = -0{,}24$ $C_1 = 0{,}53$; $C_4 = -0{,}54$



2-méthylpropène phénol