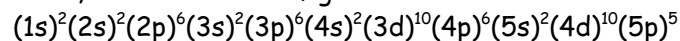


Corrigé de l'épreuve Chimie (spécifique PC) des Mines d'Albi, Alès, Douai, Nantes

I1a- En utilisant le principe de Pauli, les règles de Klechkovski et de Hund, on obtient la configuration :



soit $[Kr](4d)^{10}(5s)^2(5p)^5$.

Il y a donc 7 électrons de valence (électrons 5s et 5p). Les orbitales atomiques de nombre quantique secondaire égal à 2 sont les OA d, il y a donc 20 électrons d.

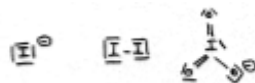
I1b- L'iode appartient à la famille des halogènes tout comme le chlore et le brome.

Schéma de Lewis :



I1c- Dans l'ion iodate, I est AX_3E donc la figure de répulsion est tétraédrique (angles théoriques à $109^\circ 28'$) et la géométrie est une pyramide à base triangulaire. Dans la géométrie réelle, les angles sont inférieurs à 109° .

Schéma de Lewis :



I1d- Le diiode est un cristal brun-gris à $25^\circ C$ sous $P = 1 \text{ atm}$. Sa solubilité est faible dans l'eau car c'est une molécule apolaire, alors que l'eau est un solvant polaire.

I2a- L'énergie d'attachement électronique d'un atome M est l'énergie mise en jeu pour lui apporter, dans son état gazeux, un électron supplémentaire : $M(g) + 1e^- \rightarrow M^-(g)$.

I2b- Dans l'approximation de Slater, on remplace l'ensemble des forces électrostatiques s'exerçant sur un électron i (force attractive du noyau de charge Ze, et forces répulsives des autres électrons) par une force unique attractive exercée par un noyau fictif de charge inférieure Z_i^* , appelée la charge effective.

$$I2c- \quad Z_{5s,5p}^* = 53 - (6 \cdot 0,35 - 18 \cdot 0,85 - 18 \cdot 1,00 - 8,00 - 2,00) = 7,60 ; \\ E_{5s,5p} = -49,1 \text{ eV.}$$

$$I2d- \quad Z_{5s,5p}^* = 53 - (7 \cdot 0,35 - 18 \cdot 0,85 - 18 \cdot 1,00 - 8,00 - 2,00) = 7,25 ; \\ E'_{5s,5p} = -44,7 \text{ eV}$$

I2e- Les énergies des électrons des couches internes ont la même valeur dans I et I^- (même écrantage). Seuls les électrons des couches de valence ont des énergies qui diffèrent.

$$E_{att} = E(I^-(g)) - E(I(g)) = (E(Kr) + 8E'_{5s,5p}) - (E(Kr) + 7E_{5s,5p}) = -13,9 \text{ eV.}$$

Il y a un écart important avec la valeur expérimentale car le modèle de Slater n'est qu'approximatif.

I2f- L'attachement électronique a tendance à augmenter (des colonnes 13 à 17) en valeur absolue le long d'une période de la classification périodique. Deux facteurs antagonistes interviennent :

- ♦ L'énergie des orbitales np qui diminuent (des colonnes 13 à 17) d'où une plus grande facilité pour l'atome à capturer un électron.
- ♦ La taille de l'atome qui décroît des colonnes 13 à 17 : plus l'atome est petit, plus les répulsions électroniques dans l'anion sont grandes.

Le premier effet semble l'emporter d'où une plus grande facilité à capturer un électron.

On notera $E^\circ_1 = E^\circ(I_2/I^-)$ et $E^\circ_2 = E^\circ(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$.

II1a- $2 I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2 SO_4^{2-} + I_2$ avec $K^\circ = 10^{(2/0,06)(E^\circ_2 - E^\circ_1)} = 2,2 \cdot 10^{46}$

La réaction peut être considérée comme totale. Cependant la cinétique est lente.

II1b- La couleur de la solution est brune dans l'eau.

II2a- On se place à la longueur d'onde λ_0 du maximum d'absorption. En effet, étant donné que le rayon incident ne peut-être parfaitement monochromatique, il faut minimiser les variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.

Il faut tracer le spectre d'absorption pour déterminer λ_0 .

II2b- Les radiations observées ont généralement la couleur complémentaire de celle de la solution traversée.

II2c- Il s'agit de faire une dilution au quart. On prélève 5 mL de la solution mère à l'aide d'une pipette jaugée mise en condition. On verse les 5 mL dans une fiole jaugée de 20 mL. On remplit à la moitié, on homogénéise, puis on complète au trait de jauge.

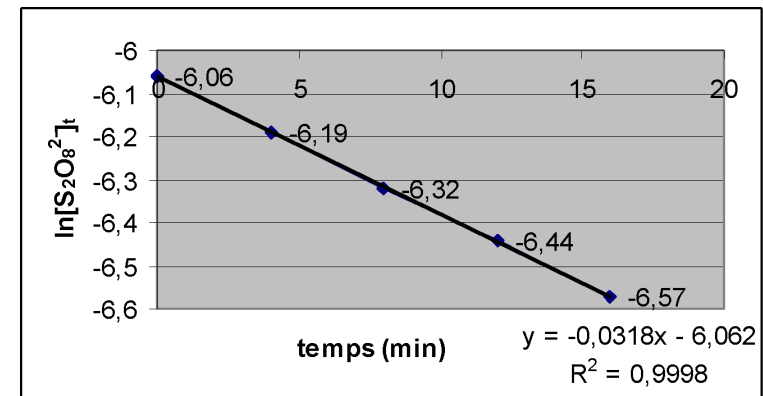
III2d- Si la loi de Beer-Lambert est vérifiée, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration de diiode. Cela est confirmé expérimentalement.

III3a- $[I^-]_0 = (25 \cdot 0,250)/(25+15) = 0,156 \text{ mol.L}^{-1}$

$[S_2O_8^{2-}]_0 = (15 \cdot 6,25 \cdot 10^{-3})/(25+15) = 2,34 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$

La concentration des ions iodures est nettement supérieure à la

concentration des ions peroxydisulfates ; il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions iodures. On a :



$v = k_{app} \cdot [S_2O_8^{2-}]^n$ avec $k_{app} = k \cdot [I^-]_0^p$

II3b- $[S_2O_8^{2-}]_0 = [S_2O_8^{2-}]_t + [I_2]_t$

III3c- On intègre l'équation différentielle :

$$v = - \frac{d[S_2O_8^{2-}]}{dt} = k_{app}[S_2O_8^{2-}]$$

On obtient : $\ln[S_2O_8^{2-}]_t = \ln[S_2O_8^{2-}]_0 - k_{app} \cdot t$

En traçant $\ln[S_2O_8^{2-}]_t = f(t)$, on doit obtenir une droite.

II4a- $A_t = \epsilon_\lambda \cdot l \cdot [I_2]$ et $[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - [I_2]_t$ soit :

$$[S_2O_8^{2-}]_t = [S_2O_8^{2-}]_0 - A_t / (\epsilon_\lambda \cdot l)$$

II4b- A l'aide du graphe en II2b- on peut calculer à la longueur d'onde de 454 nm, la valeur $\epsilon_\lambda \cdot l = 1250 \text{ mol}^{-1} \cdot \text{L}$

Temps (min)	0	4	8	12	16
$[S_2O_8^{2-}]_t \cdot 10^3$	2,34	2,06	1,80	1,59	1,40
$\ln[S_2O_8^{2-}]_t$	-6,06	-6,19	-6,32	-6,44	-6,57

On obtient le graphe suivant :

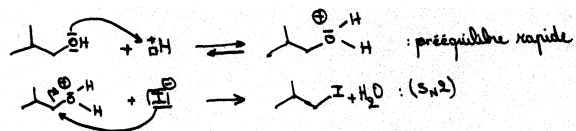
Il s'agit d'une droite. L'ordre 1 est vérifié.

II4c- L'opposé de la pente de la droite vaut $k_{app} = 3,18 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$

III1a- Formule topologique de **B** :

III1b- Equation bilan : $A + HI \rightarrow B + H_2O$

Mécanisme proposé :



III1c- La deuxième étape est l'étape cinétiquement déterminante.

Comme la loi de vitesse d'une S_N2 est proportionnelle à la concentration du nucléophile, on augmente la vitesse globale par un excès d'iodure. En outre, on facilite la protonation de l'alcool en milieu très acide.

III2a- $C_4H_9-I + Mg \rightarrow C_4H_9-MgI$

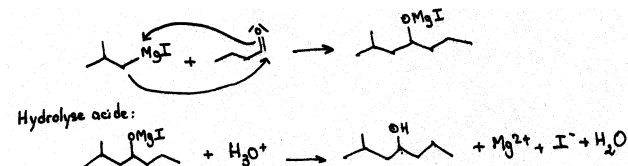
C est l'iodure de 2-méthylpropylmagnésium, ou encore iodure d'isobutylmagnésium.

III2b- L'eau détruit les organomagnésiens : il faut éviter toute trace d'eau lors des synthèses magnésiennes. Pour obtenir de l'éther anhydre, on distille l'éther sur sodium/benzophénone. L'éther obtenu est conservé sur tamis moléculaire.

III2c- La garde à chlorure de calcium (desséchant) empêche la vapeur d'eau de l'air de s'introduire dans le montage.

III2d- Si le démarrage n'est pas spontané, l'introduction de diiode solide le facilite par activation de la surface du magnésium.

III2e- Le chauffage à reflux est un dispositif permettant, au moyen



d'un réfrigérant, de recondenser les vapeurs de solvant et de limiter la consommation de ce dernier. En outre, il assure une régulation thermique : la température du système est alors voisine de la température d'ébullition du solvant.

III2f- Les quantités de matière utilisées sont : $n_B = 5,2 \cdot 10^{-2}$ mol et $n_{Mg} = 7,8 \cdot 10^{-2}$ mol. Le magnésium est donc en excès.

III3a- D est le 2-méthylheptan-4-ol.

Mécanisme :

III3b- On se place en milieu acide pour solubiliser les hydroxydes de magnésium.

III3c- Les deux énantiomères sont :

III3d- Le carbonyle prochiral $R'-CO-H$ ne possède pas de carbone asymétrique. L'addition de l'organomagnésien n'est donc pas stéréosélective et conduit donc à un mélange racémique sans activité optique.

III3e- Le butanal est en excès (0,625 mol). Partant de $5,2 \cdot 10^{-2}$ mol de B et obtenant $2,7 \cdot 10^{-2}$ mol de D on calcule donc un rendement de 52 %.

