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 :
$(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^6(4s)^2(3d)^{10}(4p)^6(5s)^2(4d)^{10}(5p)^5$
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.

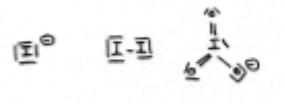
I1b- L'iode appartient à la famille des halogènes tout comme le chlore et le brome.

Schéma de Lewis :



I1c- Dans l'ion iodate, I est AX_3E donc la figure de répulsion est tétraédrique (angles théoriques à 109°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°C sous P = 1 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^*e, appelée la charge effective.

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

I2d- $Z^*_{5s,5p} = 53 - (7*0,35-18*0,85-18*1,00-8,00-2,00) = 7,25$;
$E'_{5s,5p} = -44,7$ 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.
$Eatt = E(I^-(g)) - E(I(g)) = (E(Kr) + 8E'_{5s,5p}) - (E(Kr) + 7\ E_{5s,5p}) = -13,9$ 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 $E°_1 = E°(I_2/I^-)$ et $E°_2 = E°(S_2O_8^{2-}/SO_4^{2-})$.

II1a- $2\ I^- + S_2O_8^{2-} \rightarrow 2\ SO_4^{2-} + I_2$ avec $K° = 10^{(2/0,06)(E°2-E°1)} = 2,2.10^{46}$
La réaction peut être considérée comme totale. Cependant la cinétique est lente.
II1b- La couleur de la solution est brune dans l'eau.

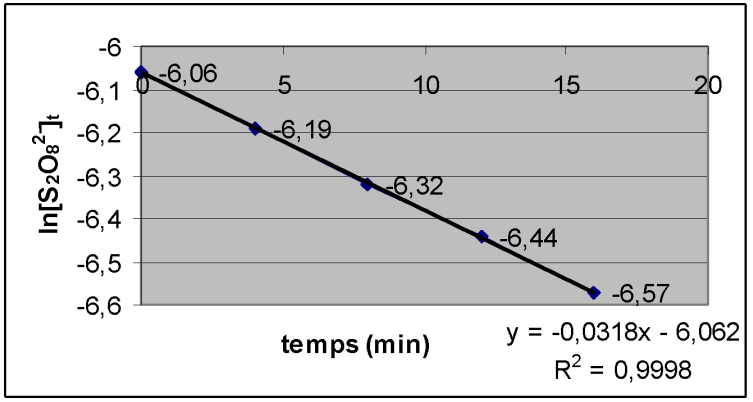
II2a- On se place à la longueur d'onde λ_0 du maximum d'absorption. En effet, étant donné que le rayon incident ne peut-être parfaitement monochromatique, il faut minimiser les variations de l'absorbance en fonction de la longueur d'onde.
Il faut tracer le spectre d'absorption pour déterminer λ_0.

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- $[I^-]_0 = (25*0,250)/(25+15) = 0,156\ mol.L^{-1}$
$[S_2O_8^{2-}]_0 = (15*6,25.10^{-3})/(25+15) = 2,34.10^{-3}\ mol.L^{-1}$
La concentration des ions iodures est nettement supérieure à la concentration des ions peroxodisulfates ; il y a dégénérescence de l'ordre par rapport aux ions iodures. On a :



$v = kapp.[S_2O_8^{2-}]^n$ avec $kapp = k.[I^-]_0^p$
II3b- $[S_2O_8^{2-}]_0 = [S_2O_8^{2-}]_t + [I_2]_t$
III3c- On intègre l'équation différentielle :

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

On obtient : $Ln[S_2O_8^{2-}]_t = Ln[S_2O_8^{2-}]_0 - kapp.t$

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

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

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

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

Temps (min)	0	4	8	12	16
$[S_2O_8^{2-}]_t.10^3$	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 :

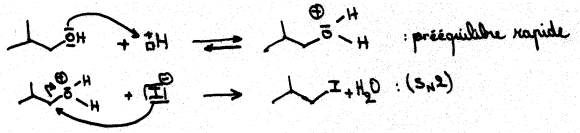
Il s'agit d'une droite. L'ordre 1 est vérifié.

II4c- L'opposé de la pente de la droite vaut kapp = $3,18.10^{-2}\ min^{-1}$

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- $C_4H_9\text{-}I + Mg \rightarrow C_4H_9\text{-}MgI$

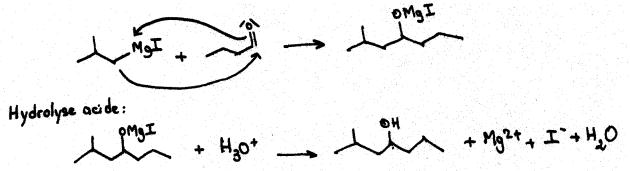
C est l'iodure de 2-méthylpropylmagnésium, ou encore iodure d'isobutylmagnésium.

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 : $n_B = 5{,}2.10^{-2}$ mol et $n_{Mg} = 7{,}8.10^{-2}$ 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 $5{,}2.10^{-2}$ mol de B et obtenant $2{,}7.10^{-2}$ mol de D on calcule donc un rendement de 52 %.

III4-

$$5\ e^- + MnO_4^- + 8\ H_3O^+ \rightarrow Mn^{2+} + 12\ H_2O$$
$$C_8H_{16}O + 2\ H_2O \rightarrow C_8H_{14}O + 2\ H_3O^+ + 2\ e^-$$
$$2\ MnO_4^- + 5\ C_8H_{16}O + 6\ H_3O^+ \rightarrow 2\ Mn^{2+} + 5\ C_8H_{14}O + 14\ H_2O$$