

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

PREMIERE PARTIE : CHIMIE

AUTOUR DU MAGNÉSIUM

$M(H)=1,00 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(C)=12,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(O)=16,0 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(Ca)=40,1 \text{ g.mol}^{-1}$

$M(Mg)=24,3 \text{ g.mol}^{-1}$

$N_A=6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Afin d'alléger les écritures, la notation « aq » relative aux ions en solution aqueuse n'a pas été indiquée.

A PROPRIETES ATOMIQUES

A-1 Le magnésium a pour numéro atomique $Z=12$.

A-1-a Après avoir rappelé les règles permettant d'établir la structure électronique d'un atome polyélectronique, donner la configuration électronique du magnésium à l'état fondamental.

A-1-b Sous quelle forme ionique le rencontre t-on habituellement? Justifier.

A-2-a Dans quelle colonne du tableau périodique se trouve le magnésium ?

A-2-b Donner le numéro atomique de deux autres éléments appartenant à la colonne du magnésium. Justifier.

A-3-a Définir l'énergie de première ionisation, notée E_i .

On donne les valeurs des énergies de première ionisation pour les éléments de la colonne du magnésium :

	Be	Mg	Ca	Sr	Ba
$E_i \text{ eV}$	9,32	7,64	6,11	5,69	5,21

A-3-b Dédurre de ces valeurs la position des éléments dans la colonne.

B COMPLEXATION DES IONS MAGNÉSIUM EN SOLUTION

B-1 Les ions magnésium Mg^{2+} réagissent en solution aqueuse avec l'EDTA : acide éthylène diamine tétracétique, noté H_4Y ($pK_{a1}=2,0$; $pK_{a2}=2,7$; $pK_{a3}=6,1$; $pK_{a4}=10,2$) pour donner un complexe stable MgY^{2-} - incolore.

B-1-a Donner les domaines de prédominance des différentes formes de H_4Y en fonction du pH.

B-1-b Pour éviter des problèmes de pH, on se place en solution tamponnée à $pH=11,5$. Ecrire l'équation de la réaction de formation de MgY^{2-} - à partir de Mg^{2+} .

B-1-c Donner l'expression de la constante de formation du complexe que l'on notera β_{Mg} .

B-1-d En **annexe 1**, on donne les pourcentages des espèces contenant le magnésium en fonction de $pY = -\log[Y^{4-}]$.

B-1-d - 1 Identifier les deux espèces sur le graphe.

B-1-d - 2 Déterminer à l'aide du graphe la valeur de la constante de formation β_{Mg} .

B.2 **L'annexe 2** représente le dosage obtenu par simulation d'un volume $V = 10,0 \text{ mL}$ d'une solution contenant des ions Mg^{2+} par une solution contenant des ions Y^{4-} à la concentration $c = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$. On représente en ordonnée $pY = -\log[\text{Y}^{4-}]$ et en abscisse le volume versé de solution contenant Y^{4-} .

B-2-a Quels sont les points remarquables de la courbe?

B-2-b Quelles valeurs peut-on en déduire?

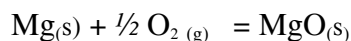
B-3. On souhaite doser une eau minérale dont l'étiquette porte l'analyse suivante :

Calcium	Magnésium	Potassium	Sodium	Bicarbonate	Sulfate	Chlorure
63,2mg.L ⁻¹	7,5mg.L ⁻¹	1,2mg.L ⁻¹	16,2mg.L ⁻¹	180mg.L ⁻¹	25mg.L ⁻¹	28mg.L ⁻¹

On utilise le dosage par les ions Y^{4-} pour chercher la dureté de l'eau qui est définie par $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$ exprimée en mmol.L^{-1} . Pour cela, on prend 50,0mL d'eau minérale à laquelle on ajoute un tampon de $\text{pH}=11,5$. On dose par une solution d'EDTA de concentration $c=1,00 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$. Quel sera le volume équivalent?

C THERMOCHEMIE

Lors d'une séance de travaux pratiques, on souhaite déterminer de façon indirecte l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ de la réaction de formation de l'oxyde de magnésium MgO à 298K.



PRINCIPE

On utilise les réactions associées aux équations chimiques suivantes :



Les deux premières enthalpies sont mesurées directement. La troisième est obtenue à partir des tables.

MODE OPERATOIRE

Préparation du calorimètre :

- On pèse un becher en verre : $m_v = 63,69 \text{ g}$.
- On introduit dans le becher $m_e = 125,00 \text{ g}$ de solution d'acide chlorhydrique à $1,00 \text{ mol.L}^{-1}$.
- On place ensuite le becher préparé précédemment dans un calorimètre et on mesure la température initiale du système : $\theta_i = 19,4^\circ \text{C}$.

Expérience 1 :

- On introduit dans le becher préparé précédemment et situé dans le calorimètre $m_1 = 0,51 \text{ g}$ de tournure de magnésium $\text{Mg}_{(s)}$.
- On ferme le calorimètre. On agite. On suit l'évolution de la température du système.
- On relève la température finale du système : $\theta_{f1} = 35,2^\circ \text{C}$.

Expérience 2 :

- On introduit cette fois dans le becher préparé comme précédemment et situé dans le calorimètre dans les mêmes conditions initiales $m_2 = 1,00 \text{ g}$ de magnésie $\text{MgO}_{(s)}$.
- On ferme le calorimètre. On agite. On suit l'évolution de la température du système.
- On relève la température finale du système : $\theta_{f2} = 23,2^\circ \text{C}$.

DONNEES : On négligera la capacité thermique du calorimètre.

- *chaleur massique de l'eau: $c_e=4,185\text{J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$*
- *chaleur massique du verre: $c_v=0,85\text{J.g}^{-1}\text{.K}^{-1}$*
- *masse molaire du magnésium : $MMg=24,31\text{ g.mol}^{-1}$*
- *masse molaire de l'oxygène: $MO=16,00\text{ g.mol}^{-1}$*
- *Masse volumique de l'eau $\rho = 1,00\times 10^3\text{ kg.m}^{-3}$*

C-1-a Quelle est la précision de la balance utilisée pour mesurer les masses de magnésium et de magnésie ?

C-1-b Quelle est la précision du thermomètre ?

C-2-a Quel est le rôle du calorimètre ?

C-2-b Comment repère t-on la température finale au cours de l'expérience et que faut-il faire lors du TP pour qu'elle ait un sens ?

C-3 Quelles approximations fait-on ici sur la chaleur massique et sur la masse volumique de la solution d'acide chlorhydrique ?

C-4-a A quelle grande catégorie de réactions appartiennent les réactions (1) et (2) ? A quelles catégories appartiennent chacun des réactifs ?

C-4-b Pour la transformation (1), quel est le réactif en défaut ?

C-4-c La transformation (1) étant totale, en déduire $\Delta_r H^\circ 1$.

C-4-d Pour la transformation (2), quel est le réactif en défaut ?

C-4-e La transformation (2) étant totale, en déduire $\Delta_r H^\circ 2$.

C-5 En déduire la valeur de $\Delta_r H^\circ$, enthalpie standard de formation de $\text{MgO}_{(s)}$.

D CHIMIE ORGANIQUE

D-1 On dispose de benzène C_6H_6 . Le benzène a été l'objet d'années de recherche avant qu'on ne connaisse sa structure électronique. Kékulé a proposé les représentations admises aujourd'hui.

D-1-a Représenter les formes de Kékulé du benzène.

D-1-b Comment le représente t-on aussi ?

D-1-c A quel type de composés appartient le benzène ? Quelles sont les propriétés de ce type de composés ?

D-1-d Donner la règle qui permet de savoir si un composé organique cyclique possède les mêmes propriétés que le benzène.

D-2 Quelles précautions faut-il prendre pour manipuler le benzène, et pourquoi ?

D-3-a Quelle est la nature des réactions subies facilement par le benzène ?

D-3-b Ecrire l'équation de la réaction permettant l'obtention du bromobenzène, composé A, à partir du benzène.

D-4-a On dispose aussi d'acide benzoïque $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$. Comment obtenir à partir de l'acide benzoïque le benzoate d'éthyle $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO C}_2\text{H}_5$, composé B ?

D-4-b De quel type de réaction s'agit-il ?

D-4-c Comment se fait cette réaction ?

D-4-b La réaction effectuée à partir de l'acide est-elle une bonne méthode ? Que peut-on proposer d'autre ?

D-5- *Le magnésium est utilisé en chimie organique pour fabriquer des organomagnésiens, appelés aussi réactifs de Grignard du nom de l'auteur de leur découverte Victor Grignard, prix Nobel de chimie en 1912.*

On se propose de préparer le bromure de phénylmagnésium , composé C.

D-5-1 Quels sont les réactifs à utiliser ?

D-5-2 Faire un schéma annoté du montage à réaliser.

D-5-3-a Quel type de solvant utilise t-on ? Pourquoi ?

D-5-3-b Quelles sont les précautions à prendre pour réaliser cette synthèse ?

D-5-3-c Indiquer les réactions indésirables et les moyens de les éviter.

D-6 L'électronégativité du carbone vaut 2,55 et celle du magnésium 1,31. Quels types de réactivités peut-on prévoir pour les organomagnésiens ?

D-7 La préparation du bromure de phénylmagnésium étant achevée, on le traite *in situ*. On ajoute alors par l'intermédiaire d'une ampoule à brome (ou ampoule isobare) le composé B en proportion de **1** équivalent de composé B pour **2** équivalents de composé C.

D-7-a Quelle réaction se produit ?

D-7-b La réaction se termine par une hydrolyse en milieu acide. Quel est le composé D obtenu après hydrolyse ? Comment s'appelle t-il ?

D-7-c Pourquoi hydrolyse t-on en milieu acide ?

D-8 A la fin de cette synthèse, le composé D est soluble dans la phase organique et on a deux phases.

D-8-a Quel matériel faut-il employer pour séparer ces deux phases ?

D-8-b Où se trouve la phase organique ?

D-9 On achève la synthèse en séchant la phase organique.

D-9-a Quel produit doit-on utiliser ?

D-9-b On élimine le solvant à l'évaporateur rotatif. Expliquer sommairement le principe de cet appareil.

D-9-c Le composé D cristallise alors en un solide blanc. On le recueille et on le sèche. Pour le caractériser, on prend son point de fusion. Donner le nom d'un appareil qui permet cette mesure et expliquer sommairement son principe.

D-10 Quelle opération proposer pour améliorer la pureté du composé D ?

D-11 Mis en présence d'acide sulfurique concentré, le composé donne une solution rouge.

D-11-a Que s'est-il produit ?

D-11-b Comment expliquer l'apparition de couleur ?

