

Calculatrice autorisée ; téléphone portable interdit

Une feuille manuscrite recto/verso autorisée – aucun autre document autorisé

Durée : 1h30

Chacun des 4 thèmes sera noté sur 10 et la note finale sera ramenée à 20.

Vous n'avez pas besoin de classification périodique des éléments

Thème I : Structure et propriétés des éléments

Le Chlore

1. Déterminer la configuration électronique de l'atome de chlore dans son état fondamental ($Z=17$).
2. Combien d'électrons externes possède l'élément chlore ? Quel est le nom des éléments qui présentent la même configuration externe que le chlore ?
3. Quel est l'ion simple qui dérive de l'élément chlore ? Justifier et donner sa configuration électronique.
4. Définir le rayon d'un atome (R_a) par des mots (ou phrases) (pas de relation mathématique, elle est donnée en question 6).
5. Sans faire de calcul, pouvez dire quel est l'élément qui présente le rayon le plus important : l'atome de chlore ou l'ion simple qui en dérive ? Justifier.
6. Calculer le rayon atomique (R_a) de l'atome de chlore et de l'ion simple qui en dérive. On rappelle l'expression mathématique de R_a ci-après et les règles de Slater pour le calcul de Z^* sont données en annexe :

$$R_a = \frac{n^2}{Z^* \text{ externe}} a_0$$

avec $a_0 = 53$ pm (rayon de Bohr)

et n = nombre quantique principal le plus grand

Le rayon réel de l'atome de chlore est de 100 pm. Comparer à la valeur calculée.

7. Comment évolue le rayon atomique des éléments présents dans une même colonne de haut en bas dans la classification périodique ? Justifier.

Thème II : Oxydo-réduction

Préparation et dosage d'une solution de thiosulfate de sodium ($Na_2S_2O_3$) titrée.

1. On vous demande de préparer 2 litres d'une solution de thiosulfate de sodium à 0,1 mole/l. On lit sur le flacon du produit commercial : $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $M=158,11$ g/mole et pureté = 98,5 %. Quelle masse de produit commercial devez-vous peser ?
2. Cette solution est-elle une solution oxydante ou réductrice ? Justifier.
3. On vous propose ensuite de doser précisément cette solution par une solution d'iodate de potassium (KIO_3) de concentration parfaitement connue. La réaction de dosage est une réaction iodométrique : les ions thiosulfate ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) sont dosés par le di-iode (I_2) (réaction 1), qui est lui-même produit par la réaction d'ions iodate (IO_3^-) avec un excès d'ions iodures (I^-) (réaction 2).
 - a. Ecrire la réaction 1 entre les ions thiosulfates et le di-iode (couples ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) et (I_2/I^-)). Montrer que cette réaction est totale.
 - b. Ecrire la réaction 2 entre les ions iodates et les ions iodures (couples (IO_3^-/I^-) et (I_2/I^-)). Montrer que cette réaction est totale.
 - c. La solution de KIO_3 employée présente une concentration précise de 1/60 mole/l. Dans un erlen de 250 ml, on introduit environ 50 ml d'eau puis environ 20 ml d'iodure de potassium à 10% en masse. On ajoute ensuite précisément 25 ml (pipette) de prise d'essai de solution de KIO_3 , puis 20 ml (moins précisément, à l'éprouvette) d'acide sulfurique 2 mole/l. On dose ensuite le di-iode libéré par la solution de thiosulfate de sodium dont on veut connaître exactement la concentration. On trouve un volume équivalent de 23,5 ml de thiosulfate de sodium. En déduire le titre exact de la solution de thiosulfate de sodium titrée.

Données : $E^\circ(\text{IO}_3^-/\text{I}^-) = 0,26$ V ; $E^\circ(\text{I}_2/\text{I}^-) = 0,535$ V ; $E^\circ(\text{S}_4\text{O}_6^{2-}/\text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09$ V

Thème III : Chimie organique

Exercice III.1: les alcènes

On cherche à déterminer la structure d'un alcène inconnu.

1. Donner la formule brute des alcènes.
2. Cet alcène contient 5 atomes de carbone, une fourche à deux branches et la fonction alcène est portée par le deuxième carbone de la chaîne la plus longue. Donner la formule semi-développée de cet alcène et son nom.
3. Cet alcène est soumis à la réaction d'hydratation. Quel est le produit majoritaire ? Justifiez. On donnera la formule semi-développée de ce produit ainsi que son nom et sa classe.
4. Sur ce produit, on substitue un atome d'hydrogène en bout de chaîne par un atome de chlore. Vous choisirez l'un ou l'autre des deux bouts de chaîne. Donner la formule semi-développée du produit que vous proposez et son nom. Comment la polarisation de la liaison O-H est-elle impactée par cette substitution ? Justifier.

Exercice III.2 : le phénol

1. Donner la formule semi-développée du phénol et écrire ses formes mésomères.
2. Le gâïacol est une des structures modèles de la lignine. Donner sa formule semi-développée sachant que le gâïacol se nomme aussi l'ortho-méthoxy-phénol. Le gâïacol présente un système conjugué plus étendu que celui du phénol. Pourquoi est-il plus étendu ?
3. La lignine du bois contient beaucoup d'unités phénoliques. En milieu alcalin la lignine phénolique est très réactive. Le gâïacol par exemple peut être dé-méthoxylé (élimination de la fonction méthoxy). Sans donner de mécanisme, imaginer par où la réaction débute. Expliquer.

Thème IV : Solutions aqueuses

On considère un litre de solution aqueuse obtenue en dissolvant dans l'eau 0,30 mole d'acide éthanoïque (CH_3COOH), 0,20 mole d'hydroxyde de sodium (NaOH), 0,050 mole de cyanure de potassium (KCN , solide ionique totalement dissocié en solution aqueuse) et 0,20 mole d'éthanoate de sodium (CH_3COO^-).

1. Donner la définition d'un acide et la définition d'une base.
2. Placer sur une échelle des pK_a les couples qui interviennent dans la solution.
3. Faire le bilan des espèces présentes avant toute réaction et en déduire la réaction prépondérante notée RP_1 . Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle totale ? Etablir le bilan molaire des espèces présentes en début et en fin de réaction RP_1 .
4. A la suite de cette réaction, déterminer la nouvelle réaction prépondérante, notée RP_2 . Ecrire l'équation-bilan de la réaction. Calculer sa constante d'équilibre. Cette réaction est-elle totale ? Etablir le bilan molaire des espèces présentes en début et en fin de réaction RP_2 .
5. Calculer le pH de la solution à l'issue de toutes les réactions.

Données : A 25 °C, on donne les pK_a des couples acide-base ($\text{CH}_3\text{COOH} / \text{CH}_3\text{COO}^-$), $\text{pK}_{a1} = 4,75$ et (HCN / CN^-), $\text{pK}_{a2} = 9,3$

Annexe

1) Coefficients d'écran : calcul de la charge efficace Z^*

En l'absence de répulsions électrostatiques entre les électrons, ceux-ci seraient soumis au seul potentiel coulombien du noyau. Dans ce cas là le remplissage des niveaux d'énergie s'effectuerait encore par valeur croissante de n , ce qui est contraire aux observations expérimentales pour les atomes polyélectroniques.

En effet, un électron donné subit la répulsion de tous les autres électrons. Du point de vue électrostatique, il n'est pas attiré par les Z protons du noyau, mais seulement par $Z - \sigma_i$ protons, les électrons de sa propre couche et des couches inférieures faisant écran électrostatique.

Pour déterminer σ_i , on opère, selon Slater, de la manière suivante :

- Les O. A. sont séparées en plusieurs groupes :
| 1s | 2s, 2p | 3s, 3p | 3d | 4s, 4p | 4d | 4f | 5s, 5p | etc.
- Le coefficient d'écran σ_i relatif à l'électron i est égal à la somme des coefficients σ_{ij} dus à tous les électrons autres que i . Ce calcul s'effectue grâce aux règles suivantes :
 - pour un électron occupant une O. A. 1s, le coefficient d'écran de l'autre électron 1s est égal à 0,3 ;
 - pour un électron occupant une O. A. ns ou np , le coefficient d'écran dû à un électron d'une O. A. de nombre quantique principal n' vaut :

$\sigma_{ij} = 1$	si $n' < n - 1$;	$\sigma_{ij} = 0,35$	si $n' = n$;
$\sigma_{ij} = 0,85$	si $n' = n - 1$;	$\sigma_{ij} = 0$	si $n' > n$.
 - pour un électron occupant une O. A. nd ou nf , le coefficient d'écran vaut 0,35 pour un électron du même groupe et 1 pour tous les autres.