

**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**

***I.1 : Question de cours***

Dans un atome, qu'appelle-t-on les électrons de valence ? Pourquoi sont-ils importants ?

***I.2 : Reconnaître des éléments d'une même période***

On donne les éléments suivants :  ${}_{16}\text{S}$ ,  ${}_{12}\text{Mg}$ ,  ${}_{9}\text{F}$ ,  ${}_{11}\text{Na}$ ,  ${}_{4}\text{Be}$ ,  ${}_{3}\text{Li}$ ,  ${}_{8}\text{O}$ ,  ${}_{13}\text{Al}$

*Remarque : Le chiffre donné en bas à droite de l'élément est le nombre d'électrons de l'élément.*

1. Regrouper par période les éléments suivants et les classer, dans chaque période, par rayon atomique croissant. Justifier les classements.
2. Quel est, parmi ces éléments, l'atome qui présente le rayon atomique le plus grand. Justifiez.
3. Calculez le rayon atomique de cet élément avec les règles de Slater (formule du rayon atomique ci après et règles en annexe à la fin du sujet de DS).

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  $a_0 = 53 \text{ pm}$  (rayon de Bohr)

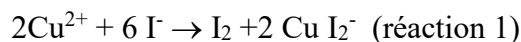
et  $n =$  nombre quantique principal le plus grand

**Thème II : Oxydo-réduction**

***Réactions d'oxydoréduction utilisées pour réaliser des dosages***

Le sulfate de cuivre a des propriétés fongicides connues depuis fort longtemps. Il intervient par exemple dans la "bouillie bordelaise", préparation destinée à protéger les vignes du mildiou (maladie de la vigne provoquée par un champignon). Mais le cuivre est aussi un oligoélément, indispensable au métabolisme. Des études ont montré que du sulfate de cuivre mélangé en très faible quantité aux aliments (quelques dizaines de mg/kg) favorise la croissance des porcs et des poulets de chair.

On souhaite connaître la concentration en ions cuivre (II) d'une solution de sulfate de cuivre ( $\text{CuSO}_4$ ). Pour cela, 20ml de la solution à titrer est mise à réagir avec des ions iodure ( $\text{I}^-$ ) introduits en très large excès. Il se forme du diiode ( $\text{I}_2$ ) et des ions complexes diiodocuprate  $\text{Cu I}_2^-$ . L'équation de la réaction modélisant cette transformation supposée totale s'écrit :



Le diiode formé ( $\text{I}_2$ ) est dosé à l'aide d'une solution de thiosulfate de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) de concentration  $1.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ . C'est la réaction 2.

1. Le titrage des ions  $\text{Cu}^{2+}$  réalisé est-il un titrage direct ou indirect ? Justifier.
2. Ecrire la réaction 2 et montrer que cette réaction est totale.
3. Indiquer les deux couples oxydant/réducteur mis en jeu dans la réaction 2 en précisant pour chaque couple l'oxydant et le réducteur.
4. Sachant que le volume de thiosulfate de sodium versé à l'équivalence est de 12,0 ml, calculer la concentration en ions  $\text{Cu}^{2+}$  de la solution de sulfate de cuivre dosée.

Données :

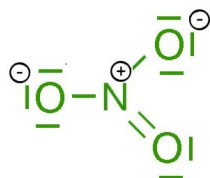
$$E (\text{I}_2 / \text{I}^-) = 0,535 \text{ V}$$

$$E (\text{S}_4\text{O}_6^{2-} / \text{S}_2\text{O}_3^{2-}) = 0,09 \text{ V}$$

### Thème III : Chimie organique

#### *Exercice III.1 : Structure de Lewis*

L'ion nitrate,  $\text{NO}_3^-$ , peut être représenté par la structure de Lewis suivante :



1. Montrer comment cette forme de Lewis a été obtenue à partir de la configuration électronique des atomes mis en jeu, en affectant un électron supplémentaire à 2 des atomes d'oxygène ( $\text{O}^-$ ) et en retirant un électron à l'atome d'azote ( $\text{N}^+$ ). On rappelle que l'azote contient 5 électrons de valence et l'atome d'oxygène 6 électrons de valence.
2. Il a été établi expérimentalement que les 3 liaisons azote-oxygène sont équivalentes et ont la même longueur, comprise entre la longueur prévue pour une liaison simple et la longueur prévue pour une liaison double. Justifiez (écrivez les formes mésomères possibles).

#### *III.2 : Nomenclature*

1. Donner la formule semi-développée des deux produits suivants :

2-éthyl 3-méthylhexanal

2,4-diméthyl pentan-3-ène

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. A partir de quel alcène peut-on obtenir le 3-méthylpentan-2-ol. Ecrivez la réaction bilan et justifiez (le mécanisme n'est pas demandé). A quel classe cet alcool appartient-il ? Justifiez. Cet alcool est-il un nucléophile, électrophile, ou rien du tout ? Justifiez.

#### **Thème IV : Solutions aqueuses**

##### ***IV.1 : Préparation d'une solution d'acide diluée***

On dispose au laboratoire d'acide sulfurique commercial concentré. On lit sur la bouteille les informations suivantes : 96% de pureté massique,  $d=1,84$  et  $M(\text{H}_2\text{SO}_4)=98\text{g/mole}$ .

On souhaite préparer 2 litres d'acide sulfurique dilué à une concentration de 2 mole/L. Quel volume d'acide sulfurique commercial concentré devez vous prélever ?

##### ***IV.2 : Réaction acide base***

Une solution de phosphate d'ammonium est préparée par dissolution de  $1 \cdot 10^{-2}$  mole de phosphate d'ammonium solide  $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$  dans 1 litre d'eau.

1. Tracer sur un même axe les diagrammes de prédominance des espèces acides et basique des deux couples mis en jeu. Les ions phosphate et ammonium peuvent-ils coexister en solution aqueuse ?
2. Ecrire la réaction qu'il se produit lors de la dissolution du phosphate d'ammonium dans l'eau. Quelle est la valeur de la constante de la réaction. La réaction est-elle totale ?
3. Calculer la concentration des ions en solution à la fin de la réaction et le pH de la solution

Données :  $\text{pK}_a(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3)=9,2$  et  $\text{pK}_a(\text{HPO}_4^{2-}/\text{PO}_4^{3-})=12,4$

## 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  $\sigma_i$ , 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  $\sigma_i$  relatif à l'électron  $i$  est égal à la somme des coefficients  $\sigma_{ij}$  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 :

$$\begin{array}{llll} \sigma_{ij} = 1 & \text{si } n' < n - 1 ; & \sigma_{ij} = 0,35 & \text{si } n' = n ; \\ \sigma_{ij} = 0,85 & \text{si } n' = n - 1 ; & \sigma_{ij} = 0 & \text{si } n' > n. \end{array}$$

— 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.