



## EPREUVE DE CHIMIE

Filière : Physique-Chimie

Date : 11/06/2005	Heure : 8 <sup>h</sup>	Durée de l'épreuve : 3h	Coefficient : 7
-------------------	------------------------	-------------------------	-----------------

*Cette épreuve comporte 5 pages de texte.*

**Les parties A et B doivent être traitées sur deux copies séparées.**

*Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.*

*L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*

*Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.*

**PARTIE A.: Chimie inorganique :**

Barème/20	Problème I : 3,5	Problème II : 5,5	Problème III : 4,5	Problème IV : 6,5
-----------	------------------	-------------------	--------------------	-------------------

**PARTIE B.: Chimie organique :**

Barème/20	Problème I : 3,0	Problème II : 9,0	Problème III : 8,0
-----------	------------------	-------------------	--------------------

**PARTIE A: CHIMIE INORGANIQUE****DEBUT DE L'ENONCE (Chimie inorganique)****DONNEES :****Constantes :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

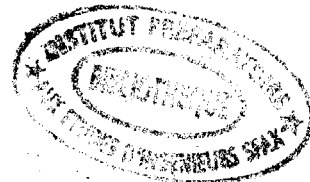
$$\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \text{ à } 25^\circ\text{C}$$

**Données supplémentaires :**

Rayons ioniques (pm) :  $r_{\text{Na}^+} = 97$ ;  $r_{\text{K}^+} = 133$ ;  $r_{\text{I}^-} = 216$ .

Masses molaires (g.mol<sup>-1</sup>): Na = 23,0; I = 126,9; Rb = 85,5; Ag = 108,0.

A 25°C, le potentiel standard redox du couple  $\text{HIO}_3/\text{I}_2$  est 1,170 V.

**Problème I : ATOMISTIQUE ET LIAISON CHIMIQUE**

I-1) L'iode a pour numéro atomique  $Z = 53$ . Ecrire sa configuration électronique.

I-2) A quelle famille appartient cet élément ?

I-3) Donner la structure de Lewis de la molécule de  $\text{I}_2$ .

I-4)

I-4-a) En se limitant aux électrons de valence, construire le diagramme des orbitales moléculaires du diiode  $\text{I}_2$ .

I-4-b) Calculer l'ordre de liaison (ou indice de liaison) de cette molécule.

I-4-c) Préciser son caractère magnétique.

*Tournez la page S.V.P*

## Problème II : CRISTALLOGRAPHIE

II-1) L'iode existe naturellement à l'état solide. Préciser quel est le type de cristal formé par l'iode.

II-2) Représenter en perspective les mailles CsCl, NaCl et ZnS(blende).

II-2-a) Retrouver dans chaque cas, la limite inférieure et la limite supérieure du

$$\text{rapport } \frac{r_{\text{anion}}}{r_{\text{cation}}} = \frac{r^-}{r^+}$$

II-2-b) Donner dans chaque cas, la coordinence possible pour chaque ion.

II-3) L'iodure de sodium NaI, peut-il cristalliser dans le système de type CsCl, NaCl ou celui de ZnS(blende). Justifier votre réponse.

II-4) Calculer la masse volumique et la compacité de NaI.

## Problème III : DIAGRAMME BINAIRE

Le diagramme d'équilibres du système AgI-RbI est donné ci-dessous.

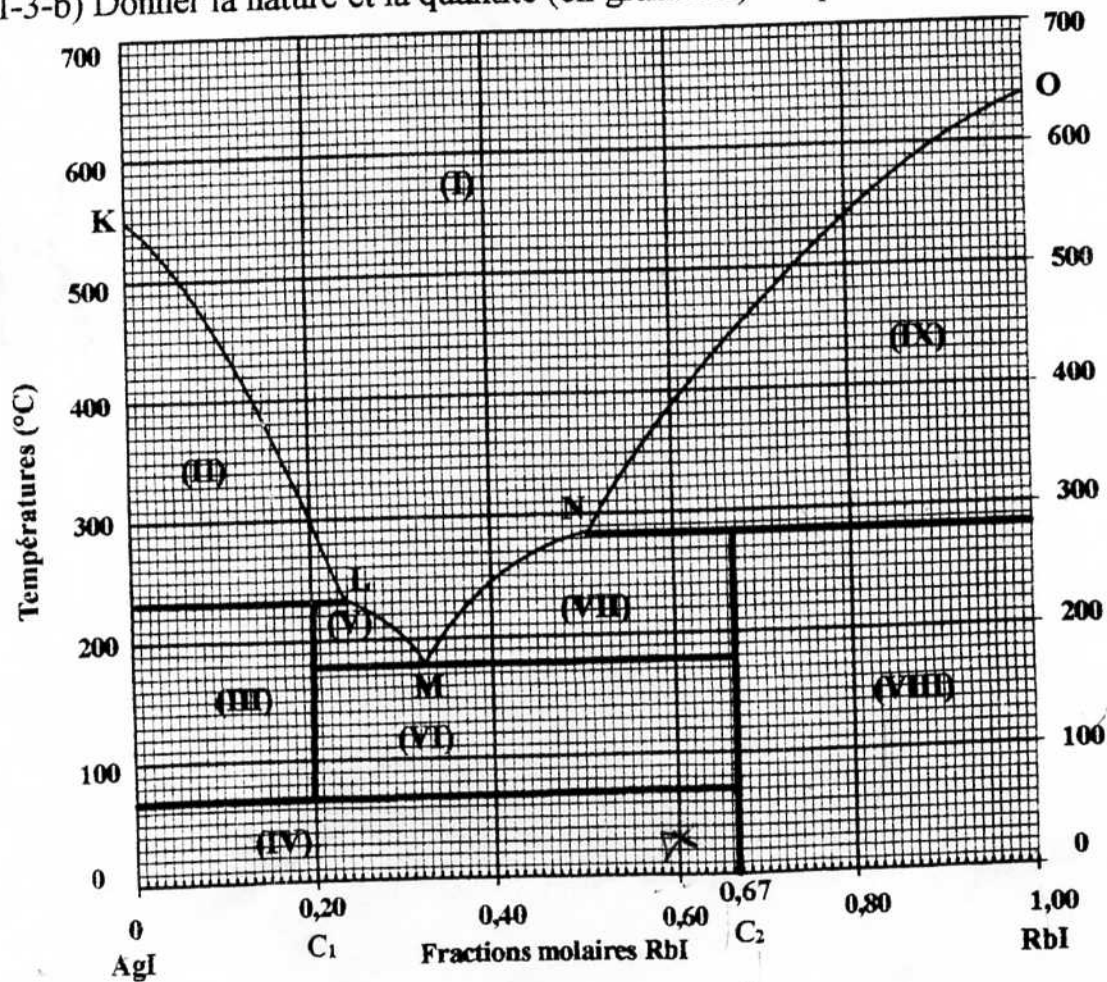
III-1) Donner la formule de chaque composé défini que présente ce système.

III-2) Préciser la nature des phases en présence dans les domaines de (I) à (IX).

III-3) Un mélange de 10,0 g de AgI et 13,6 g de RbI est porté à 600°C puis refroidi dans les conditions de l'équilibre jusqu'à la température de 30°C.

III-3-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement obtenue.

III-3-b) Donner la nature et la quantité (en grammes) des phases obtenues à 30°C.



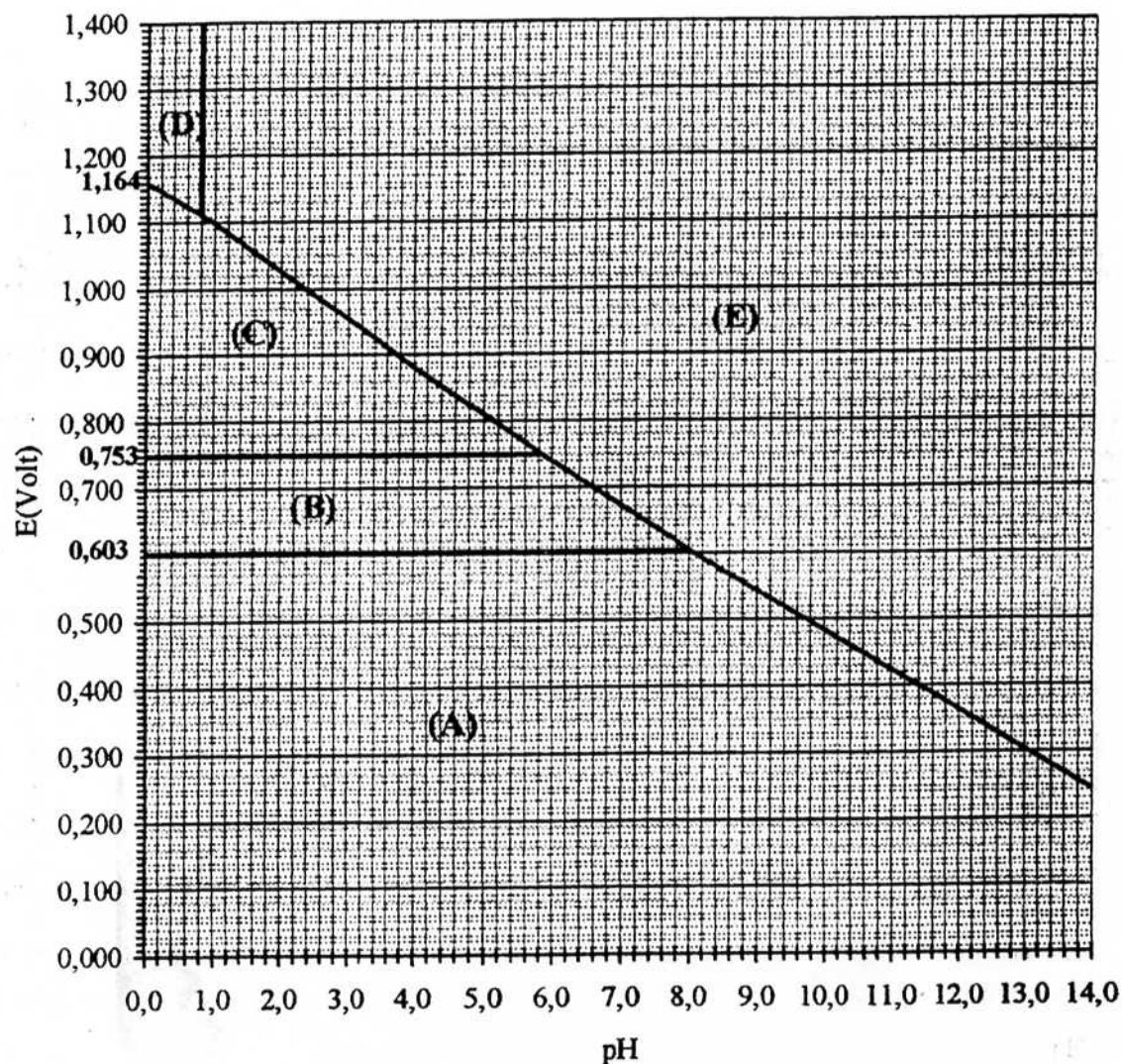
*Tournez la page S.V.P*

### Problème IV : DIAGRAMME POTENTIEL-pH

Le diagramme potentiel-pH donné ci-dessous est relatif aux espèces suivantes :

$I_{2(aq)}$ ,  $I^-$ ,  $I_3^-$ ,  $IO_3^-$  et  $HIO_{3(aq)}$ .

Il a été tracé pour une somme de concentrations donnée ( $C_{tra}$  (mol.L<sup>-1</sup>)) des espèces dissoutes.



IV-1) En justifiant votre réponse, attribuer chaque domaine de (A) à (C) à l'une des espèces mentionnées ci-dessus.

IV-2) En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme et éventuellement certaines des données numériques fournies, déterminer :

IV-2-a) La valeur de  $C_{tra}$  (mol.L<sup>-1</sup>) utilisée pour le tracé.

IV-2-b) Les potentiels standard redox des couples :  $I_3^-/I^-$  et  $I_{2(aq)}/I_3^-$ .

IV-3) Après avoir écrit les demi-équations électrochimiques correspondantes, déterminer les pentes des frontières entre les espèces :

IV-3-a) (E) et (C)

IV-3-b) (E) et (B)

IV-3-c) (E) et (A)

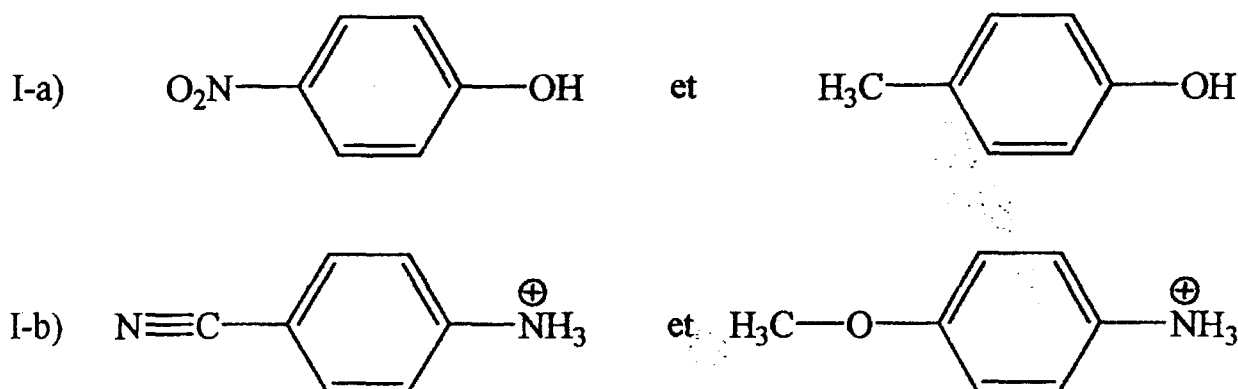
**FIN DE L'ENONCE (Chimie inorganique)**

*Tournez la page S.V.P*

**DEBUT DE L'ENONCE (Chimie organique)**

**Problème I :**

Pour chacune des paires de composés suivants :



Indiquer quel est l'acide le plus fort. Justifier votre réponse à travers les équilibres acido-basiques.

**Problème II :**

Soit le composé A : 3,4-diméthylhex-2-ène.

II-1) Ecrire la formule semi-développée de A et préciser le nombre de stéréoisomères.

II-2) L'ozonolyse en milieu réducteur de l'un des stéréoisomères de A : noté A<sub>1</sub>, fournit deux molécules B et C. La molécule C, possède un carbone asymétrique de configuration S.

II-2-a) Ecrire les formules semi-développées de B et C.

II-2-b) Dessiner en représentation de Cram le composé C.

II-2-c) Préciser pour A<sub>1</sub>, quelles sont les différentes configurations possibles.

II-3) Le composé A<sub>1</sub> est traité par le permanganate de potassium dilué et à froid. Deux stéréoisomères D<sub>1</sub> et D<sub>2</sub> sont obtenus. D<sub>1</sub> est de configuration (2R, 3S).

II-3-a) Représenter D<sub>1</sub> en projection de Cram, puis en projection de Newman (l'observateur regardant la molécule suivant l'axe de la liaison carbone 2 – carbone 3, le carbone 2 étant placé devant le carbone 3). Préciser la conformation de plus basse énergie. Justifier.

II-3-b) Représenter le composé E, intermédiaire de la transformation : A<sub>1</sub> → D<sub>1</sub>.

II-3-c) Déduire la seule configuration possible pour A<sub>1</sub>.

*Tournez la page S.V.P*