

Samedi 18 octobre 2007
DS n°2
Architecture de la matière,
Chimie Organique
et Cinétique Chimique
 Durée : 2 heures

Instructions générales :

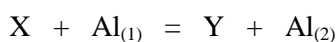
- Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend **4** pages.
- Les candidats sont invités à porter une attention toute particulière à la **qualité de la rédaction, de l'orthographe et des justifications.**
- Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale sur sa copie et poursuit sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.
- L'usage d'une calculatrice est autorisé pour cette épreuve.
- Les parties sont indépendantes. Elles peuvent être traitées dans l'ordre choisi par le candidat.

Partie 1 [10% des points] :

(D'après le concours ENSTIM 2007)

Effet de l'aluminium sur la dissolution et la précipitation dans les conditions alcalines

On considère une réaction de l'aluminium dissout dont on écrira l'équation symboliquement ainsi :



(L'aluminium est présent sous différentes formes solubles en solution. Nous noterons symboliquement $[Al_{(1)}](t)$ la concentration de la forme 1 de l'aluminium en solution à l'instant t , $[Al_{(1)}]_0$ la concentration initiale de cette même forme et k la constante de vitesse. Nous allons supposer que le modèle du premier ordre peut s'appliquer à l'évolution de la concentration en ions aluminium.

1. Etablir l'évolution de la concentration $[Al_{(1)}](t)$ au cours du temps.
2. En déduire l'expression du temps de demi réaction, $t_{1/2}$. Quel est le lien avec la concentration initiale ?
3. Pour une concentration initiale $[Al_{(1)}]_0 = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$, nous obtenons le tableau suivant :

t en h	0	200	400	600	800	1000	1200
$10^3 \times [Al_{(1)}](t)$ en mol.L^{-1}	55,00	23,0	9,80	4,10	1,70	0,75	0,31

- 3.1. Quel graphe faut-il tracer pour vérifier la loi cinétique d'ordre 1 ?
- 3.2. A l'aide d'une régression linéaire, déterminer k .
- 3.3. En déduire la valeur du temps de demi-réaction.
- 3.4. L'expérience a été répétée avec $[Al_{(1)}]_0 = 0,55 \text{ mol.L}^{-1}$. Nous obtenons alors $t_{1/2} = 100\text{h}$. L'hypothèse d'ordre 1 est-elle correcte ?



Partie 2 [13% des points] :

- 1) Pourquoi la masse molaire moyenne de l'air vaut-elle $28.8 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$?

La combustion (réaction totale) de 50 mg d'un produit **A** de formule brute $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z$ produit 125 mg de CO_2 et 61.4 mg d' H_2O . D'autre part, la densité de la vapeur de **A** par rapport à l'air est $d=3.03$.

- 2) En déduire la formule brute de **A**.
- 3) Calculer son nombre d'insaturations.
- 4) Quelle(s) est(sont) la(les) fonction(s) chimique(s) pouvant correspondre à cette formule brute ?
- 5) Dessiner 8 molécules répondant à cette formule brute et les nommer selon les règles de l'UICPA.
- 6) Indiquer si ces molécules sont polaires ou apolaires.

Partie 3 [38% des points] :

Composés Chlorés

A) Soit une famille de composés dichlorés contenant en masse 42.55 % de carbone, 7.09 % d'hydrogène et 50.35 % de chlore.

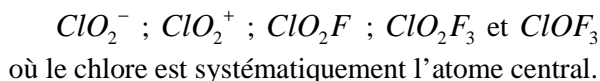
- 1) Quelle est la formule brute correspondante ?
- 2) Quel est le nombre d'insaturations de ces composés ?
- 3) Parmi les composés ayant cette formule brute, dessiner tous ceux qui présentent une chaîne carbonée linéaire, c'est-à-dire sans ramifications (donc pas de carbone lié à plus de deux autres carbones) et les nommer.

B) Combien les isomères de formule brute $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$ comportent-ils d'insaturations ? Dessiner tous les isomères correspondant à cette formule brute comportant un cycle à 6 chaînons. Sont-ils polaires ? Si oui, dessiner leur vecteur moment dipolaire.

C) Mêmes questions avec les isomères de formule brute $\text{C}_6\text{H}_3\text{Cl}_3$.

D) Les isomères polaires des questions B et C ont pour moments dipolaires 1.6 D, 2.7 D et 3.1 D. Associer ces valeurs aux molécules correspondantes.

E) Donner la représentation de Lewis majoritaire et la géométrie précise (justifiée avec soin) des molécules suivantes :



Partie 4 [21% des points] :

Composés azotés

Le nitrate d'ammonium NH_4NO_3 est un composé important de l'industrie chimique. Il constitue l'engrais le plus utilisé en France en raison de sa forte teneur en azote (35% en masse). Il est également à la base de la fabrication du monoxyde de diazote N_2O , gaz utilisé en médecine comme anesthésiant.

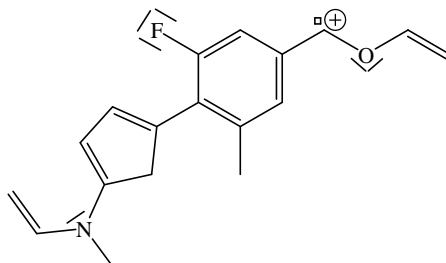
- 1) Donner un schéma de Lewis pour chacun des ions NH_4^+ et NO_3^- constitutifs du nitrate d'ammonium (dans lesquels l'azote est toujours l'atome central).
- 2) Ecrire les formes mésomères de l'anion nitrate. Les trois liaisons N-O de l'ion nitrate ont-elles des longueurs différentes ? Justifier. A votre avis, la longueur des liaisons N-O dans l'ion nitrate est-elle supérieure ou inférieure à celle d'une liaison N-O simple (145pm) ? Justifier.
- 3) A partir des règles de la méthode de la répulsion des paires électroniques de la couche de valence (VSEPR), donner le type de chaque ion en nomenclature AX_pE_q . En déduire la géométrie des ions NH_4^+ et NO_3^- .

La base conjuguée de l'ion ammonium est l'ammoniac.

- 4) Ecrire l'équilibre acide-base entre ces deux espèces.
- 5) Quel est le descriptif VSEPR AX_pE_q de l'atome d'azote dans l'ammoniac ? En déduire sa géométrie.
- 6) Dans la molécule d'ammoniac, on trouve deux angles caractéristiques : 107° et 112° . Représenter une molécule d'ammoniac et y faire figurer ces angles. Justifier.
- 7) Sachant que la longueur des liaisons N – H est 101 pm et que le moment dipolaire permanent de cette molécule vaut 1,47 D, calculer la charge portée par chacun des atomes de cette molécule. On donnera le résultat en coulomb, puis on prendra la charge de l'électron comme unité.
- 8) Le pourcentage d'ionicté de la liaison O – H (calculé de manière similaire à partir de données sur la molécule d'eau) est de 33%. Comparer cette valeur à celle obtenue à la question précédente et commenter.

Partie 5 [13% des points] :

- 1) Ecrire les formes mésomères majoritaires (ne comportant qu'une seule charge positive) de l'espèce carbocationique suivante :

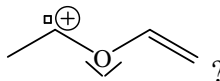


- 2) Quels sont les effets électroniques exercés **sur** le noyau benzénique **par** les substituants suivants :

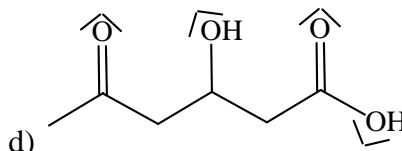
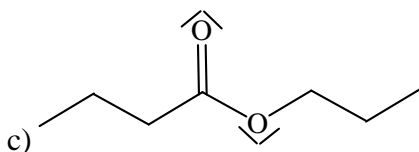
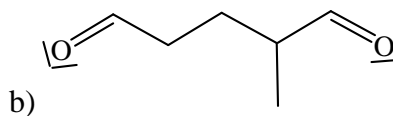
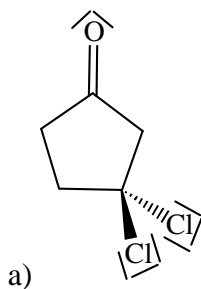
a) le méthyle CH_3 - ?

b) le fluor F - ?

c) le groupe

**Partie 6** [5% des points] :

Nommer les molécules suivantes :

**Données générales :**

Constante d'Avogadro : $N_a = 6,02 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

$1\text{D} = 0,333 \cdot 10^{-29} \text{ C}$

$M_O = 16,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_C = 12,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_H = 1,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_N = 14,0 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$; $M_{Cl} = 35,5 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

Masse molaire moyenne de l'air : $M_{\text{air}} = 28,8 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$