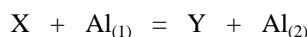


## Partie 1

(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.

*Si la réaction est du premier ordre, on peut écrire :*

$$-\frac{d[Al_{(1)}](t)}{dt} = k[Al_{(1)}](t)$$

*Après avoir séparé les variables, intégrons entre l'instant initial, et un instant quelconque :*

$$\int_{[Al_{(1)}]_0}^{[Al_{(1)}](t)} \frac{d[Al_{(1)}](t)}{[Al_{(1)}](t)} = -\int_0^t k dt \Rightarrow \ln \frac{[Al_{(1)}](t)}{[Al_{(1)}]_0} = -kt \Rightarrow [Al_{(1)}](t) = [Al_{(1)}]_0 e^{-kt}$$

2. En déduire l'expression du temps de demi réaction,  $t_{1/2}$ . Quel est le lien avec la concentration initiale ?

*Au temps de demi-réaction, on a :*

$$[Al_{(1)}]_{1/2} = \frac{[Al_{(1)}]_0}{2} \Rightarrow \ln \frac{[Al_{(1)}]_{1/2}}{[Al_{(1)}]_0} = \ln \frac{1}{2} = -k t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln 2}{k}$$

*Pour une cinétique d'ordre 1, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en réactif.*

3. Pour une concentration initiale  $[Al_{(1)}]_0 = 0,055 \text{ mol.L}^{-1}$ , nous obtenons le tableau suivant :

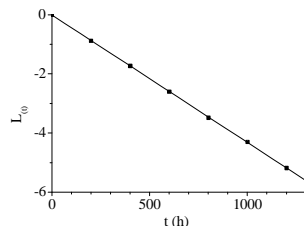
t en h	0	200	400	600	800	1000	1200
$10^3 \times [Al_{(1)}](t)$ en $\text{mol.L}^{-1}$	55,00	23,0	9,80	4,10	1,70	0,75	0,31

- 3.1. Quel graphe faut-il tracer pour vérifier la loi cinétique d'ordre 1 ?

*Il faut tracer  $y = f(x)$  avec  $y = \ln \frac{[Al_{(1)}](t)}{[Al_{(1)}]_0} = L(t)$  et  $x = t$ .*

- 3.2. A l'aide d'une régression linéaire, déterminer  $k$ .

*Traçons  $L_{(t)} = \ln \frac{[Al_{(1)}](t)}{[Al_{(1)}]_0}$  en fonction du temps. On obtient une droite décroissante passant par l'origine, avec un coefficient de corrélation  $R = -0,99997$ . Les résultats sont donc compatibles avec l'hypothèse de l'ordre 1.*



La valeur de la pente de la droite de régression donne  $-k = -0,00431 \text{ h}^{-1}$ .  
D'où  $k = 1,20 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1} = 4,31 \cdot 10^{-3} \text{ h}^{-1}$

3.3. En déduire la valeur du temps de demi-réaction.

La valeur de  $k$  donne accès à  $t_{1/2} = \ln 2/k = 161 \text{ h}$ .

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 ?

Le temps de demi-réaction étant indépendant de la concentration initiale dans le modèle d'ordre 1, le fait qu'on ne trouve pas la même valeur de  $t_{1/2}$  changeant la concentration initiale laisse penser que l'hypothèse faite sur l'ordre n'est pas valable. On peut penser que le modèle cinétique de cette dissolution doit sans doute être plus complexe qu'une simple réaction d'ordre un.

## Partie 2

1) Pourquoi la masse molaire moyenne de l'air vaut-elle  $28,8 \text{ g.mol}^{-1}$  ?

L'air est composé à 80% de diazote et à 20% de dioxygène, d'où une valeur moyenne pour la masse molaire de l'air de :

$$M_{\text{air}} = 0,8M_{N_2} + 0,2M_{O_2}$$

$$\Rightarrow M_{\text{air}} = 0,8 \times 28 + 0,2 \times 32 = 28,8 \text{ g.mol}^{-1}$$

La combustion (réaction totale) de 50 mg d'un produit **A** de formule brute  $C_xH_yO_z$  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**.

$$d = \frac{\rho_A}{\rho_{\text{air}}} = \frac{m_A}{V_A} \cdot \frac{V_{\text{air}}}{m_{\text{air}}} = \frac{n_A M_A}{V_A} \cdot \frac{V_{\text{air}}}{n_{\text{air}} M_{\text{air}}} = \frac{M_A}{V_m} \cdot \frac{V_m}{M_{\text{air}}} = \frac{M_A}{M_{\text{air}}}$$

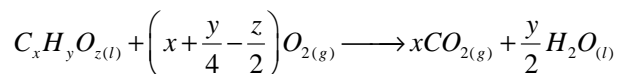
$$\Rightarrow d = M_A/M_{\text{air}} = 3,03 \quad \Rightarrow M_A = 87,3 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$n_A = m_A/M_A = 0,05/87,3 \quad \Rightarrow n_A = 5,73 \cdot 10^{-4} \text{ mol}$$

$$n_{CO_2} = m_{CO_2}/M_{CO_2} = 0,125/(12+2 \cdot 16) \quad \Rightarrow n_{CO_2} = 2,84 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

$$n_{H_2O} = m_{H_2O}/M_{H_2O} = 0,0614/18 \quad \Rightarrow n_{H_2O} = 3,41 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$$

Or, la combustion est une réaction totale et donc  $n_A = n_{CO_2}/x = n_{H_2O}/(y/2)$  d'après son équation-bilan :



Donc  $x = n_{CO_2}/n_A = 5$  et  $y = 2n_{H_2O}/n_A = 12$  et on en déduit  $z = 1$  (grâce à  $M_A$ ).

Conclusion : A a pour formule brute  $C_5H_{12}O$

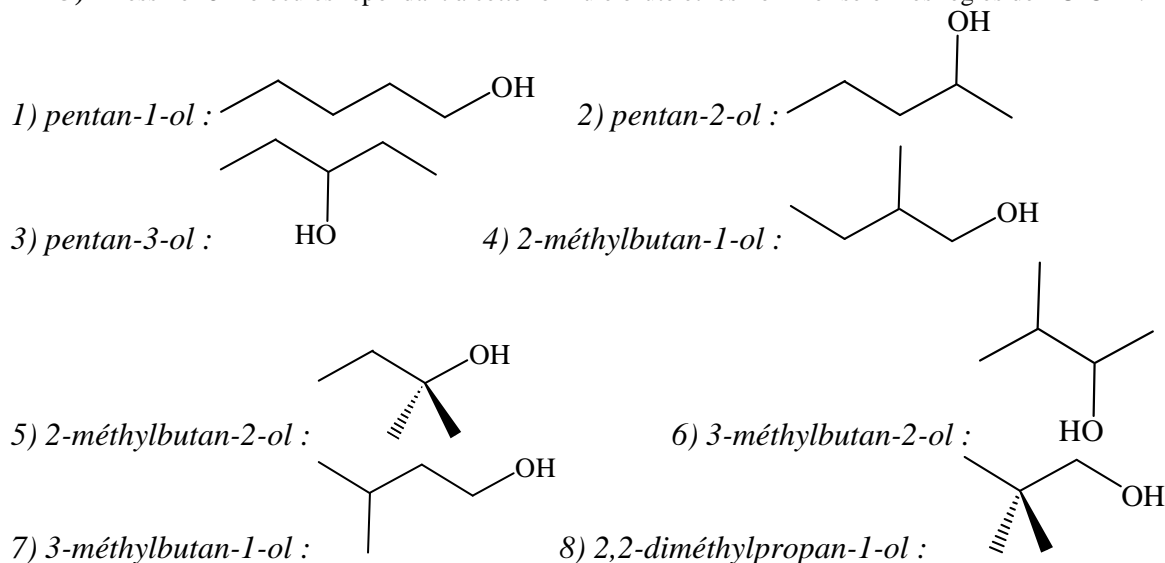
- 3) Calculer son nombre d'insaturations.

$$i = (2 \cdot 5 - 12 + 2) / 2 = 0$$

- 4) Quelle(s) est(sont) la(les) fonction(s) chimique(s) pouvant correspondre à cette formule brute ?

*Il ne peut donc s'agir que de fonctions ne comportant pas d'insaturation.  
La fonction alcool (ROH) et la fonction étheroxyde (ROR') conviennent.*

- 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.

*Toutes ces molécules sont polaires.*

### Partie 3

#### 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 ?

*Deux chlores représentent 50,35 % de la masse molaire totale, donc :*

$$2 \times M_{Cl} = 0,5035 \times M_{tot}$$

$$\Rightarrow M_{tot} = \frac{2 \times M_{Cl}}{0,5035}$$

$$\Rightarrow M_{tot} = \frac{2 \times 35,5}{0,5035} = 141,0 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

*Le carbone représente 42,55 % de la masse molaire donc :*  $x \times M_C = \frac{42,55}{100} M_{tot}$

En remplaçant  $M_{(C)}$  par  $12 \text{ g.mol}^{-1}$  et  $M$  par  $141 \text{ g.mol}^{-1}$ , on trouve  $x = 5$ .

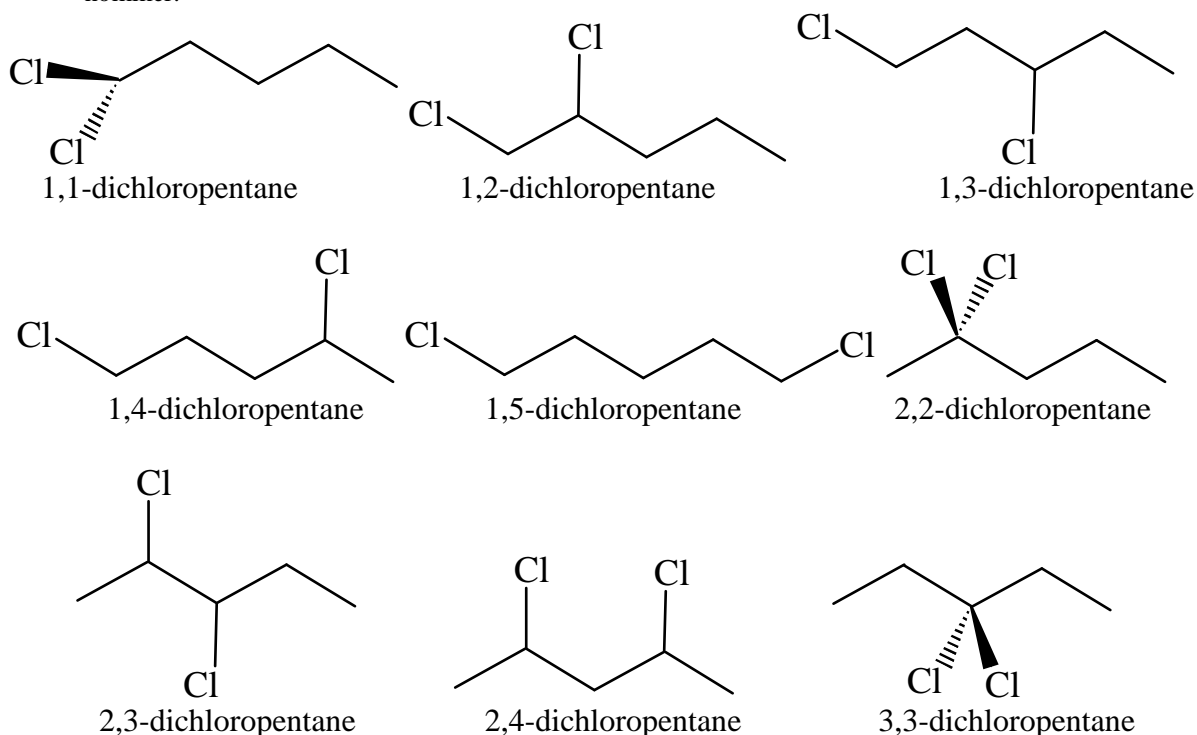
Pour H :  $y \times M_H = \frac{7.09}{100} M_{tot}$ , soit  $y = 10$ .

La formule brute de ces composés est donc :  $\boxed{C_5H_{10}Cl_2}$ .

2) Quel est le nombre d'insaturations de ces composés ?

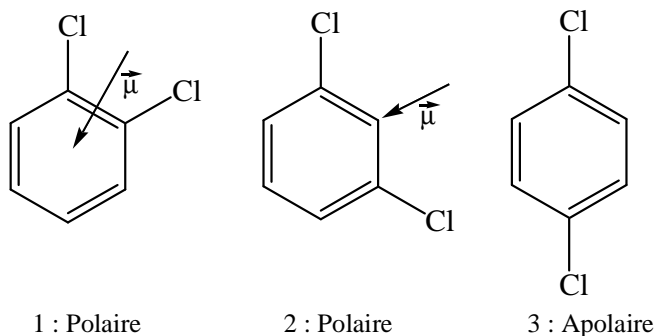
$$i = (2 \cdot 5 - 10 - 2 + 2) / 2 = 0$$

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.



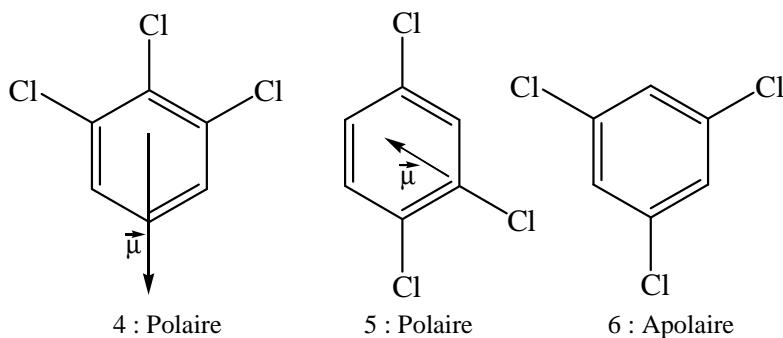
B) Combien les isomères de formule brute  $C_6H_4Cl_2$  comportent-ils d'insaturations ? Dessiner tous les isomères correspondant à cette formule brute comportant un cycle à 6 chaînons. Sont-ils polaires ? Si oui, dessiner leur vecteur moment dipolaire.

$$i = (2 \cdot 6 - 4 - 2 + 2) / 2 = 4$$

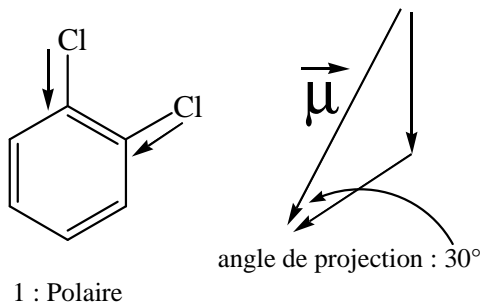


C) Mêmes questions avec les isomères de formule brute  $C_6H_3Cl_3$ .

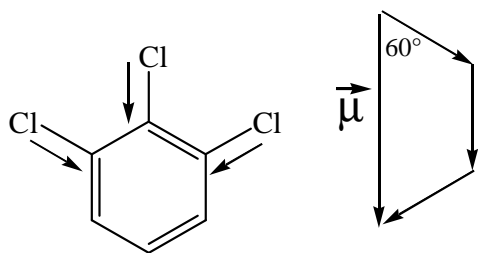
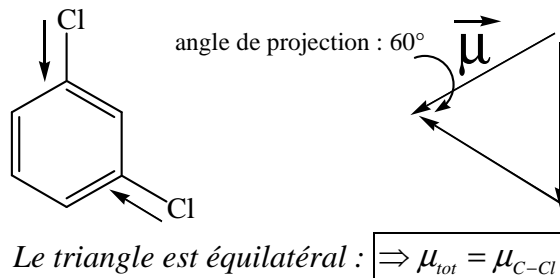
$$i = (2 \cdot 6 - 3 - 3 + 2) / 2 = 4$$



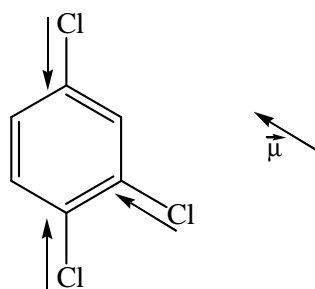
D) Les isomères polaires des questions B et C ont pour moments dipolaires 1.6 D, 2.7 D et 3.1 D. Associer ces valeurs aux molécules correspondantes.



$$\mu_{tot} = 2 \times \mu_{C-Cl} \times \cos(30) \Rightarrow \mu_{tot} = \sqrt{3} \mu_{C-Cl}$$

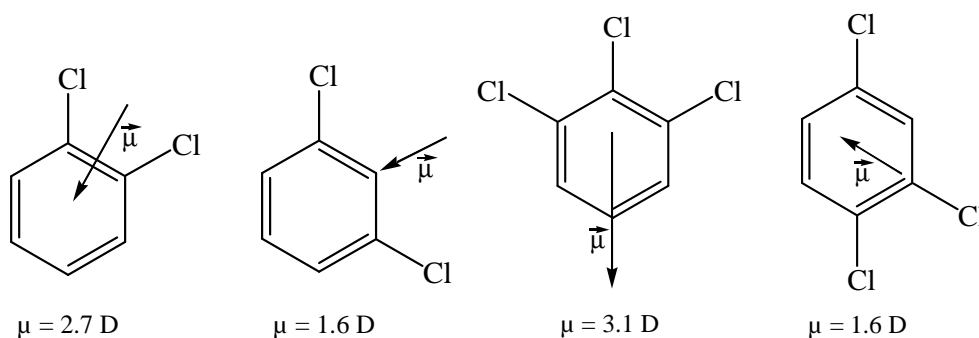


$$\mu_{tot} = 2 \times \mu_{C-Cl} \times \cos(60) + \mu_{C-Cl} \Rightarrow \mu_{tot} = 2 \mu_{C-Cl}$$

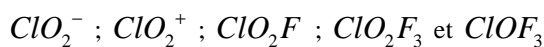


Deux sur trois s'annulent entre eux :  $\Rightarrow \mu_{\text{tot}} = \mu_{\text{C-Cl}}$

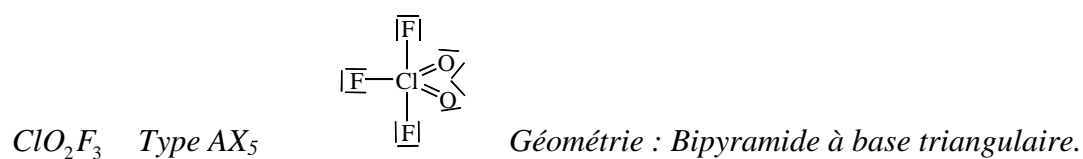
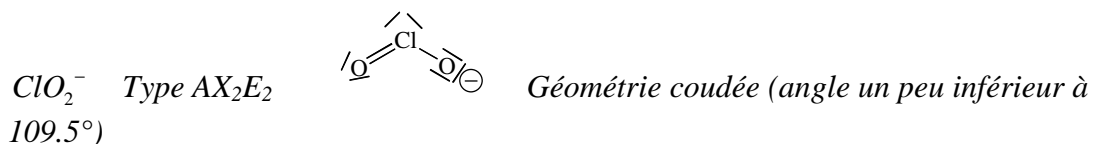
Comme  $\mu_{\text{C-Cl}} < \sqrt{3}\mu_{\text{C-Cl}} < 2\mu_{\text{C-Cl}}$ , on en déduit :

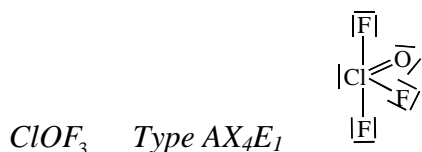


E) Donner une représentation de Lewis majoritaire et la géométrie précise (justifiée avec soin) des molécules suivantes :



où le chlore est systématiquement l'atome central.





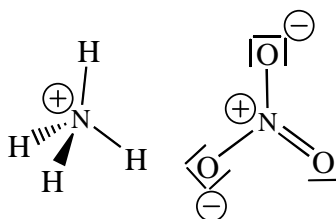
Géométrie : Tétraèdre non régulier.

## Partie 4

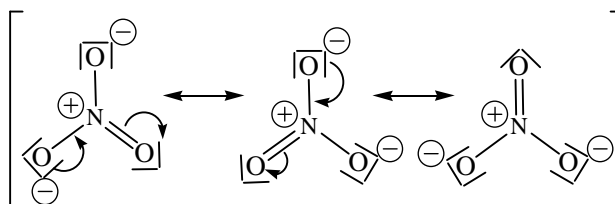
### Composés azotés

Le nitrate d'ammonium  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  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  $\text{N}_2\text{O}$ , gaz utilisé en médecine comme anesthésiant.

- 1) Donner un schéma de Lewis pour chacun des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$  constitutifs du nitrate d'ammonium (dans lesquels l'azote est toujours l'atome central).

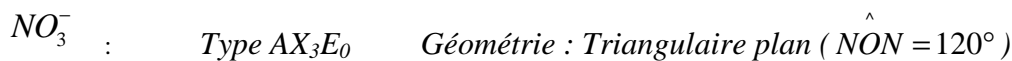


- 2) Ecrire les formes mésomères de l'anion nitrate. Les trois liaisons N-O de l'ion nitrate ont-elles des longueurs différentes ? Justifier. A votre avis, la longueur des liaisons N-O dans l'ion nitrate est-elle supérieure ou inférieure à celle d'une liaison N-O simple (145pm) ? Justifier.



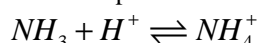
Ces trois formes mésomères ont un poids équivalent, ainsi, toutes les liaisons N-O ont même longueur : elles sont partiellement doubles (poids  $\approx 1/3$ ) et partiellement simples (poids  $\approx 2/3$ ). Une liaison double étant plus courte qu'une simple, leur longueur est donc inférieure à celle d'une liaison simple N-O.

- 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  $\text{AX}_p\text{E}_q$ . En déduire la géométrie des ions  $\text{NH}_4^+$  et  $\text{NO}_3^-$ .



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

- 4) Ecrire l'équilibre acide-base entre ces deux espèces.

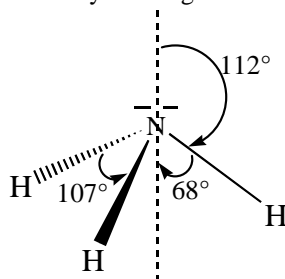


- 5) Quel est le descriptif VSEPR  $\text{AX}_p\text{E}_q$  de l'atome d'azote dans l'ammoniac ? En déduire sa géométrie.



( $\widehat{H\text{N}H} < 109.5^\circ$  du fait que la répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant est plus importante qu'entre deux doubles liants)

- 6) Dans la molécule d'ammoniac, on trouve deux angles caractéristiques :  $107^\circ$  et  $112^\circ$ . Représenter une molécule d'ammoniac et y faire figurer ces angles. Justifier.



On vient d'expliquer que  $\widehat{H\text{N}H} < 109.5^\circ$  du fait que la répulsion entre un doublet non liant et un doublet liant est plus importante qu'entre deux doubles liants, ainsi on peut attribuer la valeur de  $107^\circ$  aux trois angles  $\widehat{H\text{N}H}$ . L'angle entre le doublet non liant (donc la verticale sur le schéma précédent) et les doubles liants et plus ouvert : d'après les données, il vaut  $112^\circ$ .

- 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.

Le moment dipolaire de l'ammoniac est égal à la somme vectorielle des moments dipolaires des trois liaisons N-H.  $\vec{\mu}_{\text{NH}_3} = \vec{\mu}_{\text{NH}_1} + \vec{\mu}_{\text{NH}_2} + \vec{\mu}_{\text{NH}_3}$

La résultante étant verticale par symétrie, on peut donc calculer sa norme ainsi :

$$\|\vec{\mu}_{\text{NH}_3}\| = \vec{\mu}_{\text{NH}_1} \cdot \vec{u}_z + \vec{\mu}_{\text{NH}_2} \cdot \vec{u}_z + \vec{\mu}_{\text{NH}_3} \cdot \vec{u}_z$$

$$\Rightarrow \|\vec{\mu}_{\text{NH}_3}\| = 3 \times \mu_{\text{NH}} \cos(68)$$

Or, par définition :  $\mu_{\text{NH}} = \delta^+ d_{\text{NH}}$ .

$$\text{Donc } \delta^+ = \frac{\|\vec{\mu}_{\text{NH}_3}\|}{3d_{\text{NH}} \cos(68)}$$

$$\text{Application numérique : } \delta^+ = \frac{1.47 \times 0.333 \times 10^{-29}}{3 \times 101 \times 10^{-12} \times \cos(68)}$$

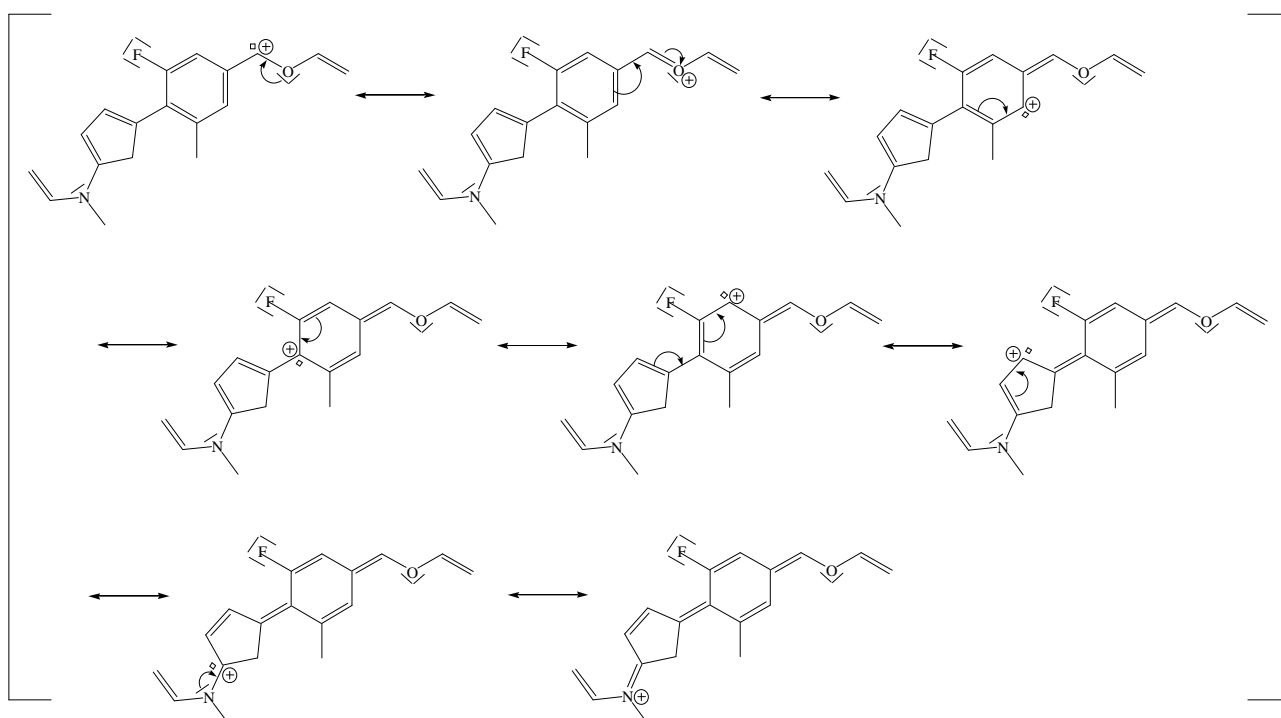
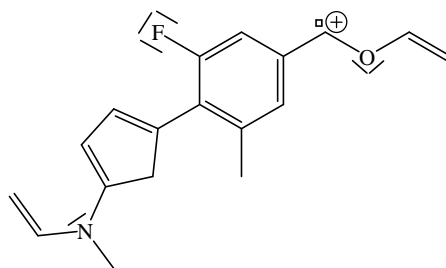
$$\boxed{\delta^+ = 4.31 \times 10^{-20} \text{ C} = 0.27e}$$

- 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.

$33\% > 27\%$ , la liaison O-H est donc plus ionique que la liaison N-H. Cela est dans l'ordre des choses puisque O est plus électronégatif que N.

## Partie 5

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



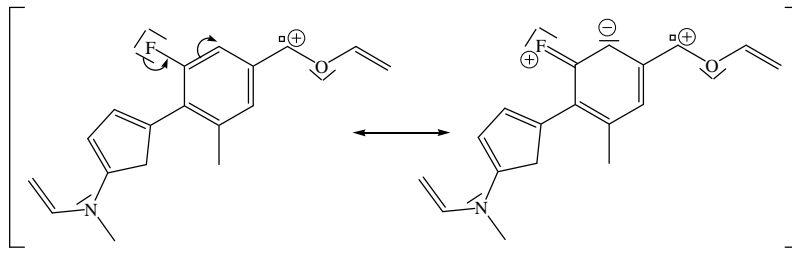
- 2) Quels sont les effets électroniques exercés **sur** le noyau benzénique **par** les substituants suivants :

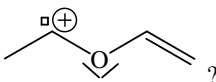
a) le méthyle  $\text{CH}_3$ - ?

*Effet inductif donneur +I (les hydrogènes étant moins électronégatifs que le carbone).  
Pas d'effet mésomère.*

b) le fluor  $\text{F}^-$  ?

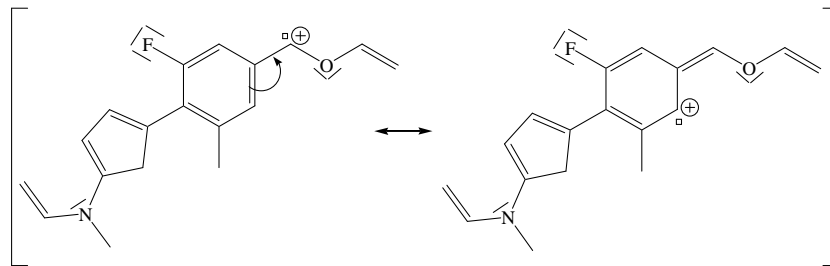
*Effet inductif attracteur -I (le fluor étant plus électronégatif que le carbone).  
Effet mésomère donneur +M (négligeable devant l'effet inductif car le fluor est très électronégatif (c'est un cas particulier : en général, l'effet mésomère prédomine)).*



c) le groupe  ?

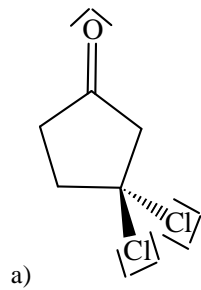
Effet inductif attracteur -I (l'oxygène plus électronégatif que le carbone).

Effet mésomère attracteur -M (prépondérant sur l'effet inductif (comme cela est le cas en général)).

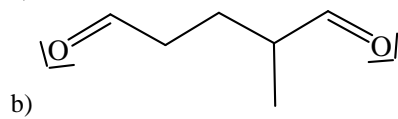


## Partie 6

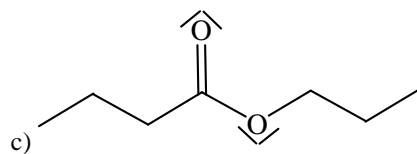
Nommer les molécules suivantes :



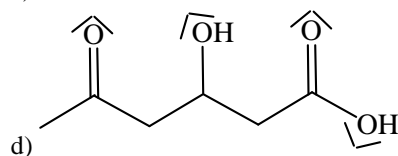
3,3-dichlorocyclopentanone



2-méthylpentandial



butanoate de propyle



acide 3-hydroxy-5-oxohexanoïque