

- La clarté des raisonnements et la qualité de la rédaction interviendront pour une part importante dans l'appréciation des copies.
- L'usage de la calculatrice est autorisé.

I) CHIMIE ORGANIQUE (12 points)

- 1) Sur l'amine A, de formule brute $C_4H_{11}N$, on fait réagir l'acide nitreux HNO_2 ($NaNO_2 + HCl$) en milieu aqueux. Il se forme un alcool B.
 - a) Quelle est la classe de l'amine A ?
 - b) L'amine A est une molécule chirale, établir sa formule semi développée plane.
 - c) Représenter le stéréoisomère (S) de l'amine A en perspective cavalière (ou représentation de Cram) en rappelant les règles utilisées.
- 2) Donner la formule semi développée plane et le nom de l'alcool B. Préciser à quelle classe appartient cet alcool.
- 3) On traite B avec le pentachlorure de phosphore PCl_5

$$B + PCl_5 \longrightarrow C \text{ (de formule brute } C_4H_9Cl) + POCl_3$$
 Écrire l'équation de la réaction.
- 4) C réagit sur le benzène en présence de chlorure d'aluminium $AlCl_3$ comme catalyseur pour donner D. Écrire l'équation de la réaction puis détailler son mécanisme.

Données : Numéros atomiques : $Z(H) = 1$; $Z(C) = 6$; $Z(N) = 7$.

II) SOLUBILITÉ, COMPLEXES (13 points)

- 1) Calculer la solubilité exprimée en $mol.L^{-1}$ puis en $g.L^{-1}$ du chromate d'argent Ag_2CrO_4 :
 - a) dans l'eau pure ;
 - b) dans une solution aqueuse de chromate de sodium $2Na^+ + CrO_4^{2-}$ à $16,2 g.L^{-1}$.
- 2) Établir la structure électronique ainsi que la géométrie de la molécule d'ammoniac. Pourquoi cette molécule est-elle un agent complexant ?
- 3) L'ion Ag^+ forme avec l'ammoniac l'ion complexe $Ag(NH_3)_2^+$.
On introduit du chromate d'argent solide dans 1 litre de solution aqueuse d'ammoniac de concentration molaire $C_i = 1,00 mol/L$.
 - a) Écrire les équations des deux équilibres qui s'établissent dans cette solution.
 - b) À l'aide de ces équations, justifier qualitativement que la solubilité du chromate d'argent soit plus grande dans une solution aqueuse d'ammoniac que dans l'eau pure.

Données : Numéros atomiques : $Z(H) = 1$; $Z(N) = 7$.

Masse molaire du chromate de sodium = $162 g/mol$.

A la température de travail : $K_D Ag(NH_3)_2^+ = 6,3 \cdot 10^{-8}$.

$K_S (Ag_2CrO_4) = 1,26 \cdot 10^{-12}$.

III) POLARIMÉTRIE (12 points)

1) À l'aide d'un tube polarimétrique de longueur $\ell = 20$ cm, on mesure les angles α de rotation que produisent des solutions étalons de saccharose sur le plan de polarisation de la lumière.

On obtient le tableau de mesures suivant (à 20°C, pour la raie D du sodium) :

Concentration massique en g.L ⁻¹	0	20	40	60	80	100
α en degré	0	2,65	5,35	8,00	10,65	13,35

Déterminer le pouvoir rotatoire spécifique du saccharose $[\alpha]_D^{20}$ en $^{\circ} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$. Vous choisirez la méthode de votre choix, numérique ou graphique.

2) Une solution inconnue S de saccharose est diluée 5 fois. On obtient pour cette solution diluée avec le même tube polarimétrique $\alpha = 7,50^{\circ}$.

a) Déterminer la concentration massique en g.L⁻¹ de la solution inconnue S.

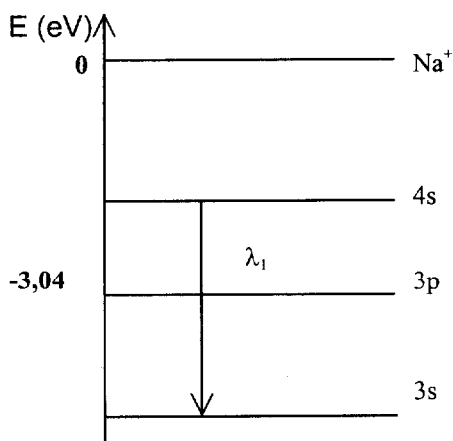
b) Pourquoi a-t-on dilué la solution inconnue S avant de faire la mesure polarimétrique ?

3) On veut doser une solution S, mélange de saccharose et de fructose. Dans ce mélange, les concentrations massiques respectives de saccharose et de fructose sont c_1 et c_2 avec $c_1 = 3c_2$.

On trouve, pour cette solution, avec le même tube polarimétrique, $\alpha = 4,24^{\circ}$.

Calculer c_1 et c_2 .

Données : pouvoir rotatoire spécifique du saccharose $[\alpha_1]_D^{20} = 0,66^{\circ} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$;
pouvoir rotatoire spécifique du fructose $[\alpha_2]_D^{20} = -0,93^{\circ} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$.

IV) ATOMISTIQUE (13 points)

Le diagramme ci-dessus représente quelques niveaux d'énergie exprimée en électron-volts (eV) de l'atome de sodium.

1) L'atome de sodium est noté ${}_{11}^{23}\text{Na}$.

Montrer que le niveau 3s correspond à l'état fondamental.

2) L'énergie d'ionisation de l'atome de sodium dans l'état fondamental est 5,14 eV.

En déduire l'énergie E_{3s} du niveau 3s.

- 3)
- a) Expliquer le mécanisme d'émission de la radiation de longueur d'onde λ_1 , conformément au diagramme d'étude ci-dessus.
 - b) Sachant que : $\lambda_1 = 389 \text{ nm}$, déterminer en électron-volts (eV) l'énergie du niveau 4s.
- 4)
- a) Soit un photon de longueur d'onde associée $\lambda_2 = 589 \text{ nm}$.
Peut-il être absorbé par un atome de sodium dans son état fondamental ?
 - b) Si oui décrire le mécanisme de cette absorption.

Données : constante de Planck $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$;
charge élémentaire $e = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ C}$;
célérité de la lumière dans le vide $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$;
 $1 \text{ eV} = 1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$.