



Concours Biologie et Géologie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 1 juin 2010	Heure : 8 ^h	Durée : 3 ^h	Nbre de pages : 8	
Partie A.: Chimie inorganique :				
	Problème I	Problème II	Problème III	Problème IV
Barème 12/20	1 pt	3,5 pts	3,5 pts	4 pts
Partie B.: Chimie organique :				
	Problème I	Problème II		
Barème 8/20	3,5 pts	4,5 pts		

Cette épreuve comporte 7 pages de texte et un document annexe
à rendre avec la copie.

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.

DEBUT DE L'ENONCE

Problème I : Cristallographie

Le chrome Cr cristallise dans un réseau cubique de paramètre $a = 2,89 \text{ \AA}$ et de masse volumique $\rho = 7,18 \text{ g.cm}^{-3}$.

- 1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.
- 2) Etablir l'expression puis calculer :
 - 2-a) le rayon du chrome.
 - 2-b) la compacité du réseau.

Données :

Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : Cr = 52.

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

Problème II : Chimie de coordination

Les ions ${}_{24}\text{Cr}^{2+}$ et ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$ forment, en solution aqueuse, des aquacomplexes octaédriques.

- 1) Ecrire la configuration électronique de l'atome de chrome et celles de ses ions bivalent et trivalent dans leurs états fondamentaux.
- 2) Donner la formule chimique ainsi que le nom de chacun des deux aquacomplexes.
- 3) L'aquacomplexe de l'ion Cr^{3+} absorbe dans le domaine du jaune ($550\text{nm} < \lambda < 650\text{nm}$) alors que celui du Cr^{2+} absorbe dans le domaine de l'orange ($650\text{nm} < \lambda < 720\text{nm}$). Préciser le domaine d'énergie (en cm^{-1}) où se situe la valeur du terme spectrochimique « Δ_0 » pour chaque complexe.
- 4) Dédurre l'effet du degré d'oxydation de l'atome central sur le terme spectrochimique « Δ_0 ».
- 5) On mesure des éclatements du champ cristallin: $\Delta_{o1} = 17400 \text{ cm}^{-1}$ et $\Delta_{o2} = 13900 \text{ cm}^{-1}$. Attribuer à chaque aquacomplexe la valeur qui lui correspond.

6) Calculer les énergies de stabilisation du champ cristallin octaédrique des ions Cr^{2+} et Cr^{3+} en solution aqueuse sachant que l'énergie d'appariement du Cr(II) est de 23500 cm^{-1} .

7) Calculer le moment magnétique effectif de chaque aquacomplexe.

Problème III : Thermodynamique

Des mesures effectuées à 55°C fournissent les pressions partielles de l'éthanol (1) et du benzène (2) dans la phase gaz en équilibre avec une solution liquide pour des compositions, indiquées en fraction molaire, x_1 variables.

Le diagramme de l'annexe 1, donne les variations des pressions de vapeur p_1 et p_2 en fonction de la fraction molaire en phase liquide x_1 .

En utilisant ce diagramme répondre aux questions suivantes:

- 1) Laquelle parmi les courbes (A) et (B) qui représente $p_1 = f(x_1)$?
- 2) Quelles sont les valeurs des pressions de vapeur saturante de (1) et de (2) à 55°C .
- 3) En supposant que le mélange éthanol-benzène se comporte de manière idéale dans tout le domaine de compositions.

3-a) Exprimer les pressions partielles de (1) et (2) en fonction de x_1 .

3-b) Représenter sur le même diagramme de l'annexe 1, $p_1 = f(x_1)$ et $p_2 = f(x_1)$.

4) Le mélange liquide est-t-il réellement idéal ?

5) Le mélange éthanol-benzène se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ?

6) Discuter l'allure des courbes (A) et (B) aux voisinages de $x_1 = 0$ et de $x_1 = 1$ et déterminer les constantes de Henry correspondantes.

7) On se propose d'étudier l'équilibre liquide-vapeur d'un constituant « i » dans un mélange binaire.

7-a) Rappeler l'expression du potentiel chimique μ_i^{gaz} de ce constituant en fonction de son potentiel chimique standard à la température T, en supposant que la phase gazeuse est parfaite.

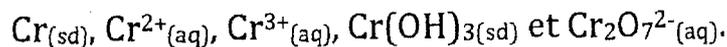
7-b) Rappeler aussi la relation entre le potentiel chimique μ_i^{liq} de ce constituant et son coefficient d'activité γ_i (référence corps pur) dans le cas où le mélange est supposé non idéal.

7-c) Déduire la relation entre p_i et γ_i .

8) Calculer les coefficients d'activités γ_1 et γ_2 de l'éthanol (1) et du benzène (2) pour une composition $x_1 = 0,55$.

Problème IV : Oxydo-réduction-Pile-Produit de solubilité

Le chrome peut exister sous les formes suivantes :



1) Déterminer les degrés d'oxydation du chrome dans ces espèces.

2) Déterminer le potentiel standard du couple $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$.

3) Dans une solution, de pH fixé à 1, on introduit les trois formes suivantes :

Cr^{3+} ($[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$), $\text{Cr}_{(sd)}$ et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ($[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$).

3-a) Donner l'expression puis calculer les potentiels des couples Cr^{3+}/Cr et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

3-b) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui peut se produire entre les deux couples Cr^{3+}/Cr et $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$.

3-c) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25°C.

3-d) Déduire si cette réaction est totale ou limitée, Justifier la réponse.

4) Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Cr}(\text{OH})_{3(s)}$ dans une solution $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ de chlorure de chrome(III) à 25°C.

5) On considère une pile formée par :

- Une électrode de platine est plongée dans une solution de pH fixé à 1 et contenant du bichromate de potassium à une concentration de $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ et du chlorure de chrome(III) à une concentration de $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$.
- Une lame de chrome plongeant dans une solution $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ de chlorure de chrome(III) de pH = 0.

5-a) Faire un schéma annoté et donner le symbole de cette pile.

5-b) Calculer sa force électromotrice (f.e.m.).

5-c) Calculer la nouvelle valeur de la f.e.m. de la pile, si on ajuste le pH de la solution de chlorure de chrome(III) à 6. Estimer la masse du précipité obtenu si le volume de la solution est de 50 mL.

Données :

Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.

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

Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : Cr = 52, O = 16, H = 1,0.

A 298 K:

$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,90 \text{ V}$; $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,36 \text{ V}$.

$(R \times T)/F \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$.

$\text{pK}_s(\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{sd})}) = 30,2$.

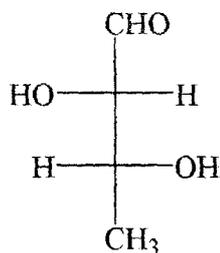
FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE INORGANIQUE

PARTIE B: CHIMIE ORGANIQUE

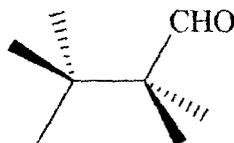
DEBUT DE L'ENONCE

Problème I :

IA.) On donne en représentation de Fisher la molécule **M** :



IA.1) Représenter la molécule **M** selon la représentation de Gram en complétant le modèle suivant :



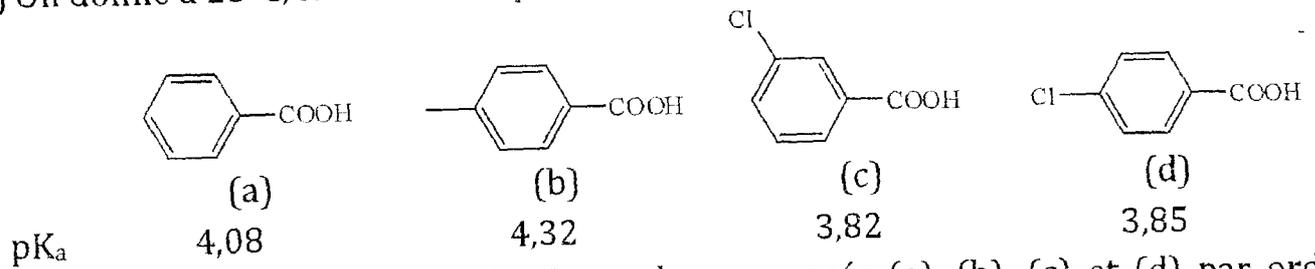
IA.2) Classifier les substituants de chaque carbone asymétrique selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. En déduire leurs configurations R ou S.

IA.3) **M** est-elle chirale ? Justifier.

IA.4) Donner, conformément aux règles de l'IUPAC, le nom du composé **M** en tenant compte de la stéréochimie.

IA.5) Quelle est la différence entre une conformation et une configuration ?

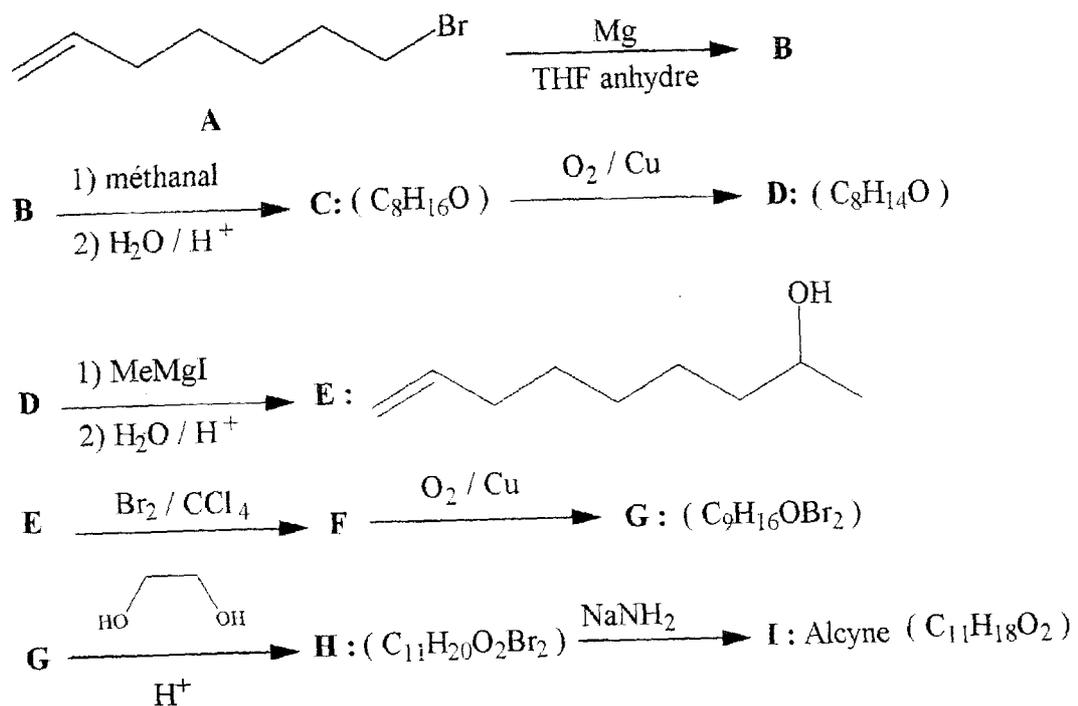
- I.A.6) Représenter **M** selon la projection de Newman, sachant que l'observation est réalisée selon l'axe et le sens de la liaison $C_2 \rightarrow C_3$.
- I.A.7) Déterminer la conformation la plus stable. Justifier votre réponse.
- I.A.8) Le composé **M** a été obtenu à partir d'un alcène **N** après traitement à froid par une solution diluée de $KMnO_4$. Donner la structure de **N** en précisant sa stéréochimie.
- I.B) On donne à 25°C, les valeurs expérimentales de pK_a de la série suivante :



- I.B.1) A l'aide des valeurs de pK_a , classer les composés (a), (b), (c) et (d) par ordre d'acidité décroissant.
- I.B.2) Interpréter, au moyen des effets électroniques, la différence d'acidité constatée pour la série (a), (b), (c) et (d).

Problème II :

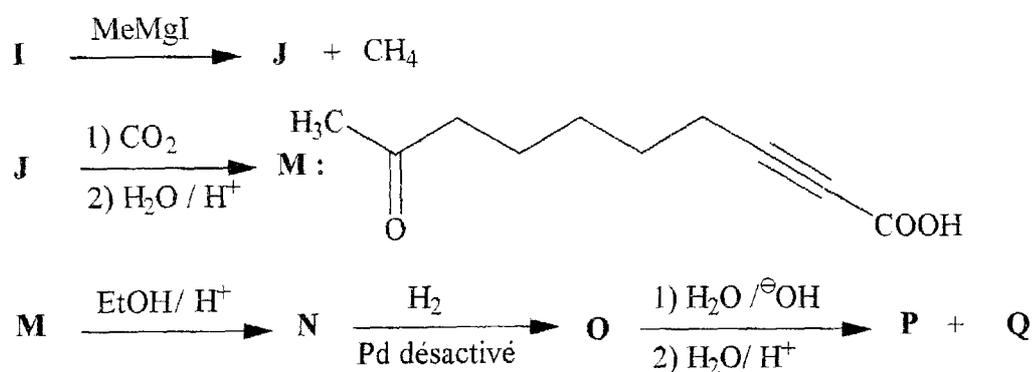
On se propose d'étudier la synthèse de l'acide (Z)-9-oxodéc-2-énoïque noté **P**.
On donne la séquence réactionnelle ci-dessous :



- II.1) Donner le nom du composé **A** selon la nomenclature internationale.
- II.2) Donner la structure du composé **B**.
- II.3) Donner la réaction secondaire qu'on pourrait avoir si le milieu n'était pas anhydre lors de la réaction **A** \rightarrow **B**.
- II.4) Présenter le mécanisme de formation du composé **C**.

- II.5) Le traitement de **D** par la liqueur de Fehling en milieu basique, donne un précipité rouge. Représenter la structure plane de **D**.
- II.6) En se basant sur le mécanisme réactionnel, préciser l'activité optique du produit de la réaction **D**→**E**.
- II.7) Donner les structures de **F** et **G**.
- II.8) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape **E**→**F**.
- II.9) Le traitement de **G** par l'éthylèneglycol en présence d'une quantité catalytique d'acide permet la protection de la fonction carbonyle. Représenter la structure de **H**.
- II.10) On traite **H** par l'amidure de sodium (NaNH_2). Représenter la structure du produit **I** obtenu.

A partir de l'alcyne **I** on réalise la suite réactionnelle suivante :



- II.11) Donner la structure des molécules **J**, **N**, **O** et **Q**.
- II.12) Donner brièvement le mécanisme de l'étape **N** → **O**.
- II.13) Interpréter la réaction **O** → **P**.

On donne :

Numéro atomique : H (Z=1) ; C (Z=6) ; O (Z=8) ; Br (Z=35).

FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'EPREUVE