



## EPREUVE DE CHIMIE

Filière : Biologie et Géologie

Date : 11/06/2005	Heure : 8 <sup>h</sup>	Durée de l'épreuve : 3h	Coefficient : 4
-------------------	------------------------	-------------------------	-----------------

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 : 7,5	Problème II : 5,5	Problème III : 7,0
-----------	------------------	-------------------	--------------------

**PARTIE B.: Chimie organique :**

Barème/20	Problème I : 5,0	Problème II	Partie I : 6,0 Partie II : 9,0
-----------	------------------	-------------	-----------------------------------

Institut Préparatoire  
des études Ingénieur  
de Sfax  
BIBLIOTHÈQUE

### PARTIE A: CHIMIE INORGANIQUE :

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

**DONNEES :**

**Constantes :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$   
 $1 \text{ cm}^{-1} = 2,86 \text{ cal}, 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

**Données supplémentaires :**

- Numéro atomique du carbone :  $Z = 6$ .
- Numéro atomique du fer :  $Z = 26$ .
- Numéro atomique de l'azote :  $Z = 7$ .
- Energie d'appariement P des électrons d (quelque soit l'environnement de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$ ) :  $P = 30000 \text{ cm}^{-1}$ .
- Valeurs des champs cristallins  $\Delta_0$  (terme spectrochimique) :

	Complexe A	Complexe B
$\Delta_0 \text{ en cm}^{-1}$	31000	10400

**A 25°C :**

- Potentiels normaux (standard) redox :  $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80 \text{ V}, E^0_{(\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+})} = 0,77 \text{ V}$
- Constantes d'équilibre de formation des complexes :  
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} : K_1 = 10^{31}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : K_2 = 10^{24}$
- Produit de solubilité de  $\text{AgCl}_{(\text{sd})} : K_s = 2.10^{-9}$
- $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$



Tournez la page S.V.P

## Problème I : Atomistique – Complexes

I-1) L'atome de carbone C se combine avec celui de l'azote N pour donner l'ion cyanure  $\text{CN}^-$ . Cet ion peut jouer le rôle de ligand monodentate dans les composés complexes en formant une liaison avec le **métal central**.

I-1-a) Donner la formule de Lewis de l'ion  $\text{CN}^-$ .

I-1-b) Parmi les deux atomes de l'ion cyanure lequel est le plus électronégatif.

I-1-c) Quelle est la nature de la liaison **métal central**— $\text{CN}^-$ .

I-2) Qu'appelle-t-on élément de transition ? Citer deux de leurs caractéristiques (ou propriétés).

I-3) Donner les configurations électroniques des ions  $\text{Fe}^{2+}$  et  $\text{Fe}^{3+}$ .

I-4) Donner une représentation des cinq orbitales atomiques 3d. Que peut-on dire de l'énergie de ces orbitales dans l'ion libre  $\text{Fe}^{3+}$  ?

I-5) Soient les deux complexes A et B, ayant pour atome central l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  et comme ligands six ions  $\text{CN}^-$  pour le complexe A et six molécules d'eau  $\text{H}_2\text{O}$  pour le complexe B.

I-5-a) Donner les formules et les noms de A et de B.

I-5-b) Tracer le diagramme énergétique de l'ion  $\text{Fe}^{2+}$  dans les complexes A et B.

I-5-c) Le complexe A est diamagnétique et B est paramagnétique. Expliquer ces résultats en précisant la structure électronique et l'état d'hybridation de l'ion central ainsi que la géométrie de chaque complexe.

I-5-d) Déduire la place des ligands  $\text{CN}^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$  dans la série spectrochimique.

I-5-e) Calculer le moment magnétique (en magnéton de Bohr) de A et de B.

I-5-f) Déterminer l'énergie de stabilisation du champs cristallin de A et de B en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

## Problème II : Equilibres d'oxydo-réductions

II-1) Soit une pile constituée de deux compartiments reliés par un pont salin :

- Le compartiment G comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent  $\text{AgNO}_3$  ( $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ )
- Le compartiment D comporte une électrode de platine plongeant dans une solution de sulfate ferreux  $\text{FeSO}_4$  ( $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) et de chlorure ferrique  $\text{FeCl}_3$  ( $10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ).

II-1-a) Donner le symbole de cette pile.

II-1-b) Calculer les potentiels des deux électrodes à  $25^\circ\text{C}$ . Déduire la force électromotrice (f.e.m) de la pile.

II-1-c) Donner un schéma de la pile en précisant le sens de circulation des électrons, le sens du courant, la polarité des électrodes et les équations chimiques aux électrodes.

II-2) Sans modifier le compartiment G, on ajoute dans le compartiment D du cyanure de potassium KCN solide de façon à ce que les ions  $\text{Fe}^{3+}$  et  $\text{Fe}^{2+}$  soient quasi-totalement complexés respectivement en  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$  et  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ .

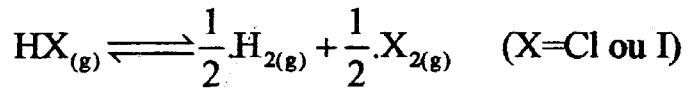
II-2-a) Calculer la nouvelle valeur de la (f.e.m) de la pile.

II-2-b) Quelle réaction se produit spontanément dans la pile quand elle fonctionne ?

II-3) En conservant le compartiment D modifié (II-2), on ajoute dans le compartiment G du chlorure de potassium KCl solide de façon à avoir une concentration en Cl<sup>-</sup> égale à 1 mol.L<sup>-1</sup>. Que se passe-t-il ?

### Problème III : Equilibres chimiques

On étudie la dissociation des hydracides HX à haute température selon la réaction :



III-1) On trouve expérimentalement que le degré de dissociation de HCl est de  $4,1 \times 10^{-3}$  à 2000 K. Calculer à cette température la constante d'équilibre  $K_p$  de dissociation de HCl.

III-2) A 2000 K, la valeur de  $K_p$  dans le cas de HI est  $2 \times 10^4$  fois plus grande que celle de HCl. En déduire le coefficient de dissociation de HI à cette température.

III-3) Calculer la variation d'enthalpie libre standard correspondant respectivement à la dissociation de HCl et de HI à 2000 K.

III-4) On prépare, à 2000 K et sous la pression atmosphérique, les systèmes suivants :

**Système S<sub>1</sub>** :  $10^{-2}$  mol de H<sub>2</sub>,  $10^{-2}$  mol de I<sub>2</sub> et 1 mol de HI.

**Système S<sub>2</sub>** :  $10^{-2}$  mol de H<sub>2</sub>,  $10^{-2}$  mol de Cl<sub>2</sub> et 1 mol de HCl.

Ces systèmes sont-ils en équilibres ? S'ils évoluent, dire dans quel sens.

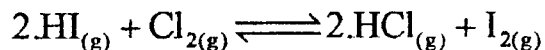
III-5) A la température de 1000 K, les valeurs de  $K_p$  de dissociation de HCl et de HI sont respectivement  $4,9 \times 10^{-11}$  et  $3,8 \times 10^{-2}$ . Calculer la variation d'enthalpie au cours de la dissociation de chacun des hydracides en admettant qu'elle est constante entre 1000 K et 2000 K.

III-6) Soit un système en équilibre constitué de HCl, H<sub>2</sub> et Cl<sub>2</sub> à 2000 K. Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre quand on agit à température constante :

III-6-a) En diminuant le volume du système (fermé).

III-6-b) En ajoutant, à volume constant, du dihydrogène gazeux.

III-7) Soit la réaction d'équation-bilan :



Calculer la constante d'équilibre relative à cette réaction à 1000 K.

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

*Tournez la page S.V.P*



# PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

## DEBUT DE L'ENONCE (Chimie organique)

### Données :

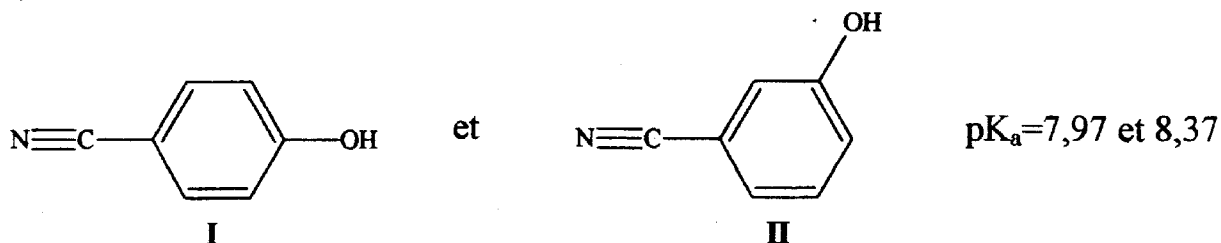
Atome :	H	C	N	O
Numéro atomique :	1	6	7	8

### Problème I :

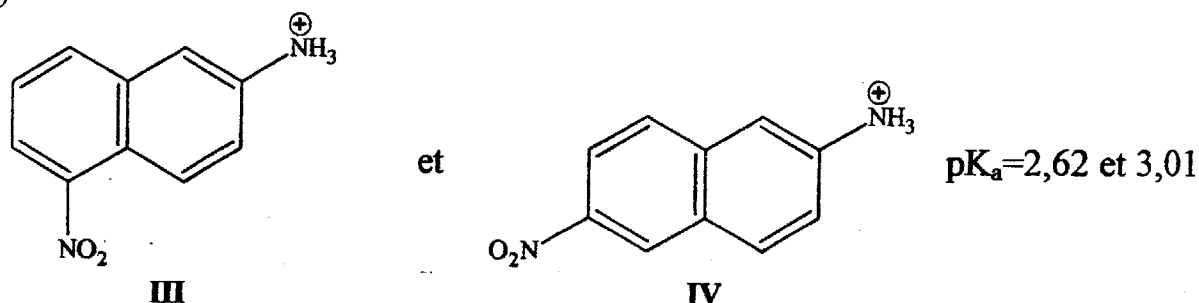
En examinant les effets électroniques mis en jeu, attribuer les valeurs de  $pK_a$  aux composés de chacune des paires suivantes :

(Quand un effet mésomère existe, représenter la forme mésomère de plus grande délocalisation)

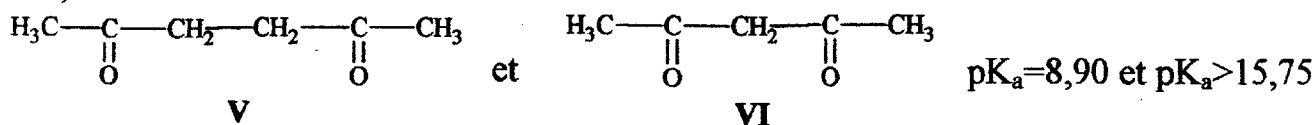
a)



b)



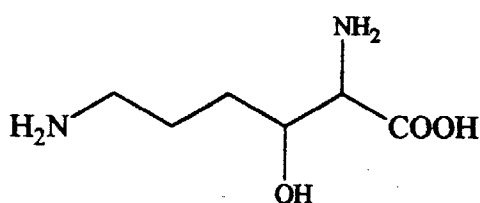
c)



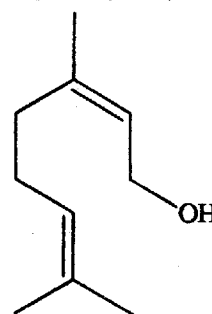
### Problème II :

#### Partie I :

Soient le dérivé  $\beta$ -substitué de la lysine **A** et la molécule terpénique (nérol) **B** :



**A**



**B**

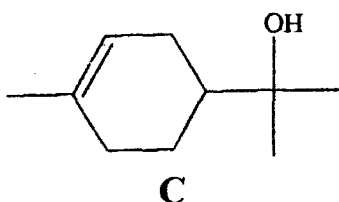
- 1) Donner le nom en nomenclature systématique des composés **A** et **B**.
- 2) Donner le nombre de stéréoisomères de configuration ( $A_1, A_2 \dots A_n$ ) pour le composé **A**. Justifier.

Tournez la page S.V.P

- 3) Donner la représentation de Cram du stéréoisomère  $A_1$  de configuration (2S,3R). Justifier les configurations en indiquant à côté de chacun des substituants son numéro d'après le classement de Cahn Ingold et Prélog.
- 4) Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre les isomères de configuration (2S, 3R) et (2R, 3R) de **A**.  
Un mélange en quantités égales de ces deux stéréoisomères est-il optiquement actif. Justifier.

### **Partie II :**

- 5) Représenter les stéréoisomères de **B**. (voir la structure dans la Partie I)
- 6) Sous l'action de l'acide sulfurique concentré et à température élevée, **B** se transforme en  $\alpha$ -terpinéol **C** (molécule naturelle isolée de l'huile essentielle de pin). Décrire le mécanisme de cette réaction.



- 7) La déshydratation de **C** en milieu acide conduit à deux isomères **D** et **D'** (majoritaire) de formule brute  $C_{10}H_{16}$ . (On négligera dans cette question, les réactions de réarrangement et la protonation de double liaison)
- 7-a) Ecrire la formule plane des isomères **D** et **D'**.
- 7-b) Quels sont les produits d'ozonolyse réductrice, de **D** et de **D'**.
- 7-c) L'hydrogénation catalytique de **D** conduit à **E** ( $C_{10}H_{20}$ ).  
Préciser en représentation chaise les isomères géométriques de **E** et écrire toutes leurs conformations. Donner pour chaque isomère la conformation la plus stable. Justifier.

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

**FIN DE L'EPREUVE**