



Concours Biologie et Géologie
Epreuve de Chimie



Date : Mardi 6 juin 2006 Heure : 8^h Durée : 3h Nbre de pages : 7

Partie A.: Chimie inorganique :

	Problème I	Problème II		
Barème/20	9,50 pts	Partie I : 3,00 pts	Partie II : 5,50 pts	Partie III : 2,00

Partie B.: Chimie organique :

	Problème I	Problème II	Problème III
Barème/20	4,0 pts	9,0 pts	7,0 pts

Cette épreuve comporte 6 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.

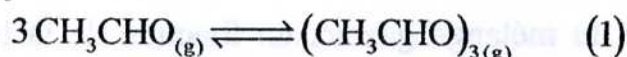
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE :

DEBUT DE L'ENONCE

Problème I :

Soit l'équilibre (1) en phase gazeuse entre l'éthanal CH_3CHO noté (A) et son trimère, le paraldéhyde $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$ noté (B) :



Les pressions de vapeur des composés en équilibre sont trop faibles pour permettre une mesure de la constante d'équilibre. Le mélange gazeux est alors mis en équilibre avec un mélange liquide, supposé idéal d'éthanal et de paraldéhyde.

1) Montrer que la constante d'équilibre de la réaction d'équation-bilan (1) peut être donnée par la formule :

$$K_T^0 = \frac{P_B^* \times (P_A^* - P) \times (P_A^* - P_B^*)^2}{(P_A^* \times (P - P_B^*))^3} \times (P^0)^2$$

P_A^* et P_B^* : Pressions de vapeur saturante (en bar) de l'éthanal et du paraldéhyde purs à la température T.

P : pression totale au dessus de la solution.

Tournez la page S.V.P

2) a) En écrivant l'égalité des potentiels chimiques dans la phase vapeur et dans la phase liquide, montrer que la pression de vapeur saturante P^* d'un constituant en fonction de la température est du type :

$$\ln\left(\frac{P^*}{P^0}\right) = C + \frac{D}{T}$$

Où C et D sont deux constantes, $P^0=1\text{bar}$ et la température T exprimée en Kelvin.

On admettra que :

- l'enthalpie molaire et l'entropie molaire d'ébullition sont indépendantes de la température ;
- le volume molaire du liquide est négligeable devant le volume molaire du gaz : $v^{liq} \ll v^{gaz}$;
- le gaz se comporte comme un gaz parfait.

b) Identifier les constantes C et D.

3) Les pressions de vapeur saturante P_A^* et P_B^* de l'éthanal et du paraldéhyde sont données par les équations suivantes :

- $\ln\left(\frac{P_A^*}{P^0}\right) = 10,473 - \frac{3079}{T}$
- $\ln\left(\frac{P_B^*}{P^0}\right) = 12,542 - \frac{4992}{T}$

Où T désigne la température en Kelvin, les pressions de vapeur saturante sont exprimées en bar.

a) Déterminer les enthalpies standard d'ébullition des constituants (A) et (B).

b) Déterminer les températures d'ébullition standard de (A) et de (B).

4) La pression totale du mélange gazeux en fonction de la température est donnée dans le tableau suivant :

T(K)	293	299	303	307	313
P (bar)	0,236	0,360	0,492	0,642	0,949

a) Calculer la constante d'équilibre K de la réaction (1) pour chaque température.

b) Représenter graphiquement $\ln(K) = f\left(\frac{1000}{T}\right)$ sur le document annexe (à rendre avec la copie).

c) En déduire l'enthalpie standard de la réaction (1) notée $\Delta_r H_T^0$, supposée constante dans l'intervalle de température étudié.

5) L'entropie standard de la réaction (1) notée $\Delta_r S_T^0 = -457,5 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

a) Justifier le signe négatif de $\Delta_r S_T^0$.

b) Calculer $\Delta_r H_T^0$, $\Delta_r S_T^0$ et $\Delta_r G_{298}^0$ pour la réaction de trimérisation en **phase liquide**.

c) En déduire la constante d'équilibre de cette réaction à 298K.

On donne :

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

Problème II :

Données :

Numéro atomique de l'argent : $Z = 47$.

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : H : 1 ; C : 12 ; N : 14 ; O : 16 ; Ag : 108

A T=298 K :

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$$

$\text{pK}_a(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COO}^-) = 4,8$

Autoprotolyse de l'eau : $\text{pK}_e = 14$

Constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ est telle que :

$$\text{pK}_D([\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+/\text{Ag}^+) = 7,2$$

Produit de solubilité de l'acétate d'argent est tel que : $\text{pK}_s = 2,7$

Les potentiels standard d'oxydo réduction :

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})}^0 = 0,80 \text{ V}$$

$$E_{(\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{CHO})}^0 = -0,12 \text{ V}$$

Le réactif de Tollens est une solution incolore de nitrate d'argent ammoniacal de formule chimique $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]\text{NO}_3$.

Les aldéhydes RCHO sont oxydés par le réactif de Tollens en acides correspondants RCOOH avec formation d'argent métallique (expérience du miroir d'argent).

Partie I :

- 1) Donner la configuration électronique de l'argent et celle de l'ion Ag^+ dans leur état fondamental.
- 2) A quel groupe (colonne) et à quelle période (ligne) de la classification périodique appartient l'argent ? Justifier.
- 3)
 - a) Nommer l'ion complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
 - b) Préciser l'état d'hybridation de l'ion argent dans le complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.
 - c) Quelle est la géométrie de cet ion complexe ?
 - d) Pourquoi l'ion ammonium ne donne pas un ion complexe avec l'ion Ag^+ ?

Tournez la page S.V.P

Partie II :

On fait réagir le réactif de Tollens $[Ag(NH_3)_2]NO_3$ sur l'éthanal CH_3CHO en milieu basique.

- 1) Ecrire l'équation bilan notée (1) de la réaction d'oxydation de CH_3CHO par le réactif de Tollens en faisant intervenir les couples redox $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag$ et CH_3COO^-/CH_3CHO .
- 2)
 - a) Donner l'expression du potentiel standard E_1^0 du couple $[Ag(NH_3)_2]^+/Ag$.
 - b) Calculer sa valeur.
- 3)
 - a) Donner l'expression du potentiel standard E_2^0 du couple CH_3COO^-/CH_3CHO
 - b) Calculer sa valeur.
- 4)
 - a) Donner l'expression de la constante d'équilibre K^0 de la réaction d'équation bilan (1) en fonction des potentiels standards E_1^0 et E_2^0 .
 - b) Calculer sa valeur.
- 5) A 100 cm^3 d'une solution d'éthanal CH_3CHO de concentration $10^{-2}\text{ mol.L}^{-1}$, on ajoute un excès de réactif de Tollens afin de récupérer en milieu basique de l'argent métallique. Déterminer la masse d'argent récupérée par cette méthode.

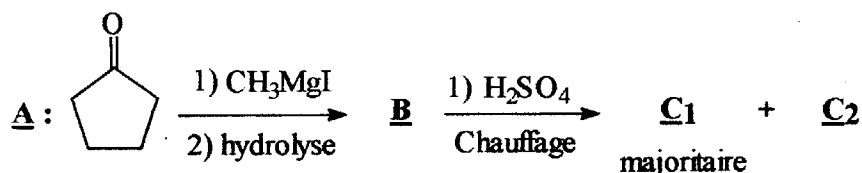
Partie III :

- 1) Calculer la solubilité de l'acétate d'argent CH_3COOAg dans l'eau pure.
- 2) Dans un litre d'eau pure, on ajoute $0,1\text{ mol}$ d'acétate d'argent. En négligeant la variation du volume :
 - a) Calculer le pH de la solution obtenue.
 - b) Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

FIN DE L'ENONCE

Problème III : A propos de la réactivité des dérivés carbonylés (7 pts)

On effectue sur la cyclopentanone **A**, la suite de réactions ci-dessous :



III-1) Détailler le mécanisme de formation du composé **B**.

III-2) Sachant que **C**₁ et **C**₂ ont la même formule brute C₆H₁₀, écrire leurs structures. Pourquoi **C**₁ est le produit majoritaire ? Enoncer la règle utilisée.

III-3) L'ozonolyse du composé majoritaire **C**₁ conduit, après hydrolyse en milieu réducteur, à un seul composé **D** de formule C₆H₁₀O₂.

Donner la structure du composé **D**.

III-4) Sous l'action de l'éthylate de sodium (EtONa), le composé **D** se cyclise pour donner majoritairement après hydrolyse, un dérivé de la cyclohexanone **E**. Celui-ci se déshydrate facilement en cyclohex-2-én-1-one notée **F**.

III-4-a) Ecrire l'équation bilan de préparation de l'éthylate de sodium à partir de l'éthanol.

III-4-b) Détailler le mécanisme de formation du composé **E**.

III-4-c) Ecrire l'équation bilan de la transformation de **E** en **F**.

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE

