

Corrigé de l'épreuve de chimie

Concours Biologie et Géologie

Session Juin 2011

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	6,25 pts
Problème II	5,75 pts

Données relatives à l'ensemble du sujet (chimie inorganique)

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : du carbone C = 12 et de l'hydrogène H = 1.

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

Pression de référence $p^\circ = 1 \text{ bar}$

Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$.

Enthalpie standard de vaporisation du benzène $\Delta_{\text{vap}} H_{\text{C}_6\text{H}_6}^\circ = 31,0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ (supposée indépendante de la température).

Température d'ébullition standard du benzène : $80,1^\circ\text{C}$

À la température $T = 298 \text{ K}$:

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couple (1) : $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{sd})}$: $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$

Couple (2) : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$

Conversion :

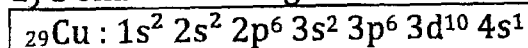
$$T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273$$

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

Problème I : (6,25 pts)

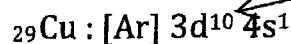
I-1) atomistique

1) Donner la configuration électronique du cuivre dans son état fondamental.



0,25

ou bien



0,25

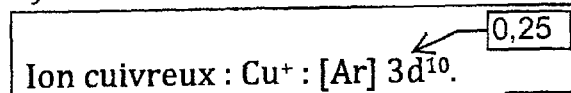
2) Donner la position de l'élément cuivre dans le tableau périodique (ligne, colonne).

4^{ème} ligne 11^{ème} colonne

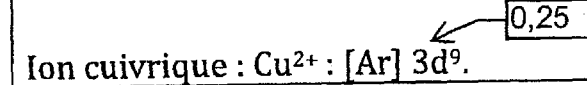
0,25

0,25

3) En déduire la structure électronique des ions cuivreux et cuivrique.



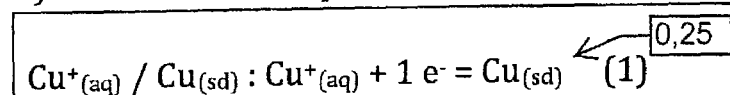
0,25



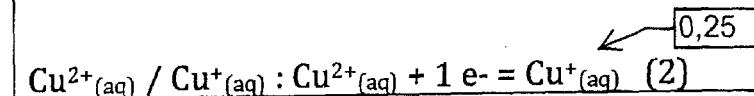
0,25

I-2) oxydo-réduction

4) Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction des couples (1) et (2).



0,25



0,25

5) Préciser, dans chaque cas, l'oxydant et le réducteur.

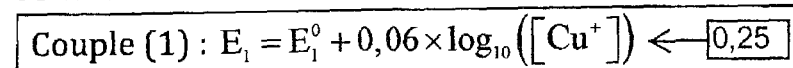
Couple (1) : Cu^+ est un oxydant et Cu est un réducteur

0,25

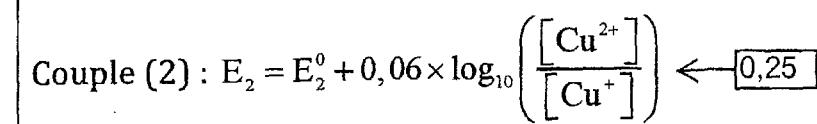
Couple (2) : Cu^{2+} est un oxydant et Cu^+ est un réducteur.

0,25

6) Écrire, pour chacun de ces couples, la relation donnant le potentiel d'oxydo-réduction à 298 K.

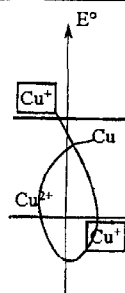
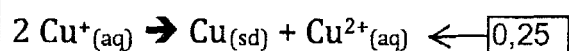


0,25



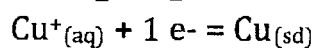
0,25

7) Écrire l'équation de la réaction spontanée susceptible de se produire dans les conditions standard.

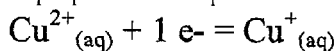


8) Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K_T^0 à 298 K. Conclure.

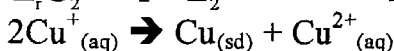
$$K_T^0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$



$$\Delta_r G_1^0 = -F \times E_1^0 \leftarrow 0,25$$



$$\Delta_r G_2^0 = -F \times E_2^0 \leftarrow 0,25$$



$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 = F \times (E_2^0 - E_1^0)$$

$$\Delta_r G_3^0 = -R \times T \times \ln(K_T^0) = F \times (E_2^0 - E_1^0)$$

$$-\frac{R \times T}{F} \times \ln(K_T^0) = (E_2^0 - E_1^0)$$

Ou bien

À l'équilibre $E_1 = E_2$

$$E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}([\text{Cu}^+]) = E_2^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right) \leftarrow 0,25$$

$$-0,06 \times \left(\log_{10}\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}\right) \right) = (E_2^0 - E_1^0) \leftarrow 0,25$$

$$-0,06 \times \log_{10}(K_T^0) = (E_2^0 - E_1^0) \leftarrow 0,25$$

$$\log_{10}(K_T^0) = \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}$$

$$K_T^0 = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}} \leftarrow 0,25$$

$$K_{298\text{K}}^0 = 10^{\frac{(0,52 - 0,16)}{0,06}} = 10^6 \gg 1$$

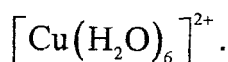
Conclusion : Réaction totale et les ions Cu^+ ne sont pas stables. $\leftarrow 0,25$

I-3) Chimie de coordination

9) Donner la formule de l'ion complexe tétraammine diaquacuvre(II).

Le complexe aura pour formule : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. $\leftarrow 0,25$

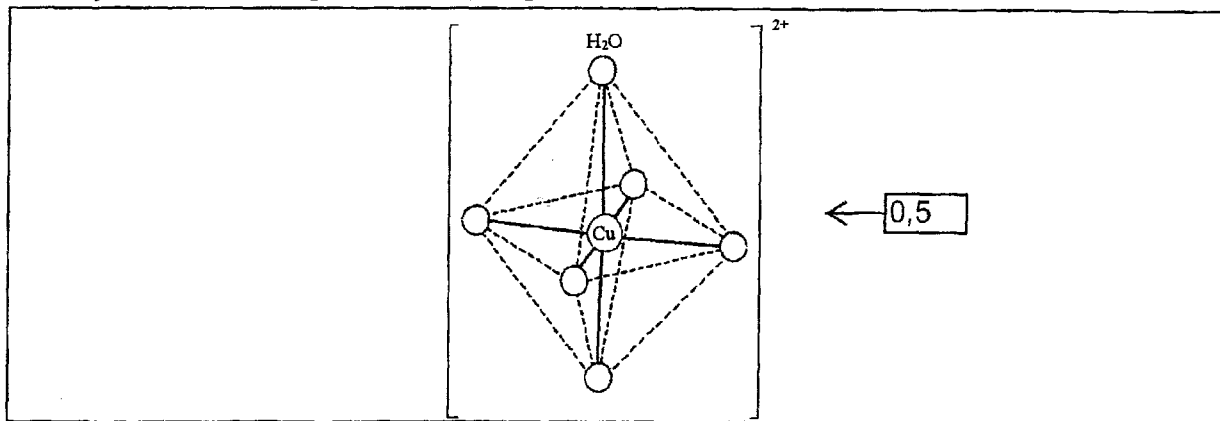
10) L'ion Cu^{2+} en solution aqueuse est un ion complexe dont la formule est



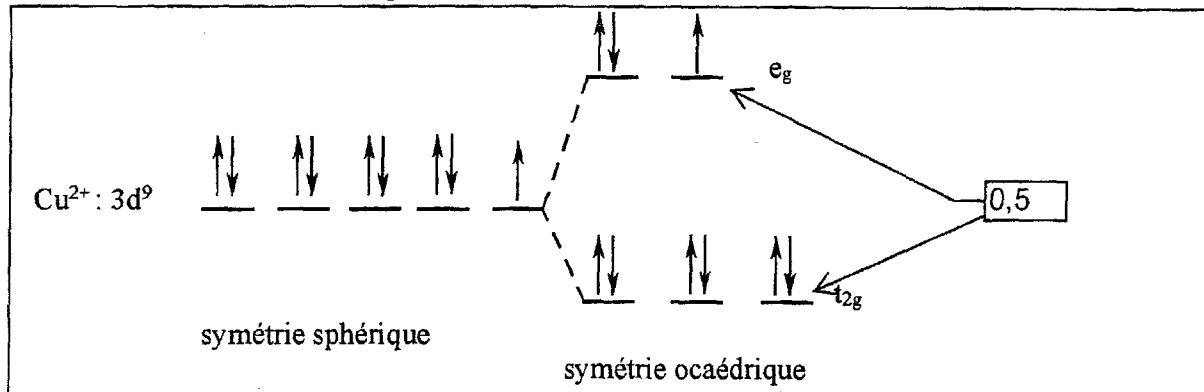
10-a) Indiquer son nom.

L'ion hexaaquacuvre (II). $\leftarrow 0,25$

10-b) Donner sa représentation spatiale.



10-c) Pour cet ion complexe, représenter le schéma de dédoublement des orbitales d avec leur remplissage en électrons.



10-d) Indiquer les propriétés magnétiques de cet ion et exprimer son moment magnétique en magnéton de Bohr.

les propriétés magnétiques : paramagnétique. ← 0,25

Le moment magnétique : $\mu = \sqrt{q \times (q + 2)} \times \mu_B$

Où q est le nombre d'électrons célibataire et μ_B , le magnéton de Bohr.

$\mu = \sqrt{1 \times (1 + 2)} \times \mu_B = \sqrt{3} \times \mu_B = 1,73 \mu_B$ ← 0,25

Problème II : (5,75 pts)

Dans tout ce problème, on supposera que les gaz sont parfaits, les liquides et les mélanges en phase liquide sont idéaux.

II-1) potentiel chimique

1) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un composé A pur, noté μ_A^{pur} , à partir de l'enthalpie libre G d'un système constitué de n moles du corps pur A.

$$\mu_A^{\text{pur}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \frac{G}{n} = G_m \quad \leftarrow 0,25$$

2) Donner l'expression de la variation, à une température T fixée, du potentiel chimique d'un composé A pur avec la pression p .

$$\left(\frac{d\mu_A^{\text{pur}}}{dp} \right)_T = V_m \leftarrow 0,25$$

3) Donner l'expression de la variation, à une pression p fixée, du potentiel chimique d'un composé A pur avec la température T .

$$\left(\frac{d\mu_A^{\text{pur}}}{dT} \right)_p = -S_m \leftarrow 0,25$$

4) Retrouver la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d(\mu^{\text{pur}}/T)}{dT} = -\frac{H_m}{T^2}$$

Où H_m est l'enthalpie molaire.

$$\frac{d\left(\frac{\mu_A^{\text{pur}}}{T}\right)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \times \mu_A^{\text{pur}} + \frac{1}{T} \times \left(\frac{d\mu_A^{\text{pur}}}{dT} \right) = -\frac{1}{T^2} \times (H_m - T \times S_m) - \frac{1}{T} \times S_m = -\frac{H_m}{T^2}$$

5) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur A à une température T et sous une pression p .

$$\mu_A^V = \mu_A^{0,V}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \leftarrow 0,25$$

6) Donner, à une température T , l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression p et d'un potentiel chimique de référence. On suppose que son volume molaire V_m^L est indépendant de la pression.

De la question 2) on a :

$$\int_{\mu^{0,L}}^{\mu^L} d\mu^L = \int_{p^0}^p V_m^L \times dp = V_m^L \times \int_{p^0}^p dp \leftarrow 0,25$$

$$\mu_A^L = \mu_A^{0,L}(T) + V_m^L \times (p - p^0) \leftarrow 0,25$$

II-2) propriétés colligatives

L'ébulliométrie est l'étude de l'élévation de la température d'ébullition commençante d'un solvant pur A, suite à l'ajout, sous pression constante, d'une faible quantité d'un soluté B non volatil.

7) Après ajout du soluté B à pression constante ($p = p^0 = 1 \text{ bar}$), exprimer les potentiels chimiques de A et de B en phase liquide en fonction de la fraction molaire x_A .

$$\mu_A^L = \mu_A^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(x_A) \leftarrow 0,25$$

$$\mu_B^L = \mu_B^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(1 - x_A) \leftarrow 0,25$$

8) Établir l'expression $\ln(x_A) = f(R, T^{\text{eb}}, T, \Delta_{\text{vap}} H^0)$.

Avec

x_A : fraction molaire en solvant.

R : constante des gaz parfaits.

T^{eb} : température d'ébullition du solvant pur.

T : température d'ébullition commençante de la solution.

$\Delta_{\text{vap}} H^0$: enthalpie standard de vaporisation du solvant considérée comme indépendante de la température.

$$\text{À l'équilibre, } \mu_A^V = \mu_A^L \leftarrow 0,25$$

$$\mu_A^{0,V}(T) = \mu_A^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(x_A) \leftarrow 0,25$$

$$\ln(x_A) = \frac{\mu_A^{0,V}(T) - \mu_A^{0,L}(T)}{R \times T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} G^0}{R \times T} \leftarrow 0,25$$

$$\frac{d(\ln(x_A))}{dT} = \frac{1}{R} \times \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} G^0}{T} \right) = - \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \leftarrow 0,25$$

$$\int_0^{\ln(x_A)} d(\ln(x_A)) = - \int_{T^{\text{eb}}}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \times dT \leftarrow 0,25$$

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{eb}}} \right] \leftarrow 0,25$$

9) En déduire l'expression de la fraction molaire x_B , en admettant que $x_B \ll 1$.

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{eb}}} \right] \leftarrow 0,25$$

$$x_B \ll 1$$

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{\text{eb}}} \right]$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T^{\text{eb}}} - \frac{1}{T} \right] \leftarrow 0,25$$

10) En admettant que $T \approx T^{eb}$, montrer que x_B peut se mettre sous la forme :

$$x_B = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R \times (T^{eb})^n} \times \Delta T$$

Sachant que $\Delta T = T - T^{eb}$ désigne l'élévation de la température d'ébullition et n une constante à déterminer.

$$T \approx T^{eb}$$

$$\left[\frac{1}{T^{eb}} - \frac{1}{T} \right] = \frac{T - T^{eb}}{T^{eb} \times T} = \frac{\Delta T}{(T^{eb})^2} \leftarrow 0,25$$

$$\Delta T = T - T^{eb}$$

$$x_B = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R \times (T^{eb})^2} \times \Delta T \leftarrow 0,25$$

11) En mélangeant 100,00 g de benzène pur et 13,76 g d'un corps B, on obtient une solution dont la température d'ébullition standard est $T = 82,4^\circ\text{C}$. En déduire une valeur approchée de la masse molaire de B.

$$x_B = \frac{\Delta_{vap} H^0}{R \times (T^{eb})^2} \times \Delta T$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_{C_6H_6}} \approx \frac{n_B}{n_{C_6H_6}} = \frac{m_B}{m_{C_6H_6}} \times \left(\frac{M_{C_6H_6}}{M_B} \right) \leftarrow 0,25$$

$$M_B = \frac{m_B}{m_{C_6H_6}} \times \left(\frac{M_{C_6H_6}}{x_B} \right) \leftarrow 0,25$$

Application numérique :

$$x_B = \frac{31,0}{8,314 \times 10^{-3} \times (80,1 + 273,15)^2} \times (82,4 - 80,1) = 0,069 \leftarrow 0,25$$

$$M_B = \frac{13,76}{100} \times \left(\frac{6 \times 12 + 6}{0,069} \right) = 156 \text{ g.mol}^{-1} \leftarrow 0,25$$

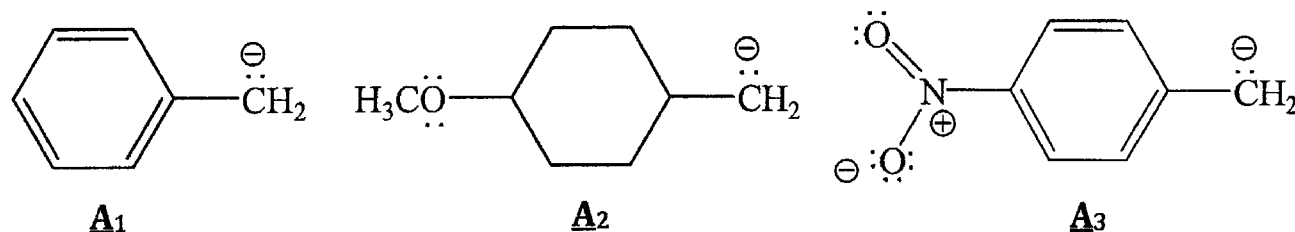
FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	3 pts
Problème II	5 pts

Problème I : (6/2 = 3 pts)

Soit la série de carbanions A_i ($i=1-3$) suivante :



I-1) Quels sont les effets électroniques exercés respectivement par les groupes phényle, 4-méthoxy-cyclohexyle et para-nitrophényle sur les carbanions A_1 , A_2 et A_3 ?

0,5

Cas de A_1 :

Le groupe **Ph** est conjugué avec le $-CH_2$ \rightarrow effet $-M$ (attracteur par effet mésomère), $+I$ (inductif donneur).

0,5

Cas de A_2 :

Le groupe **OMe** a un effet attracteur $-I$ qui est atténué à travers les liaisons σ (5 liaisons σ).

L'effet du **groupe 4-méthoxycyclohexyle** sera plutôt donneur $+I$ vis-à-vis du carbanion.

0,5

Cas de A_3 :

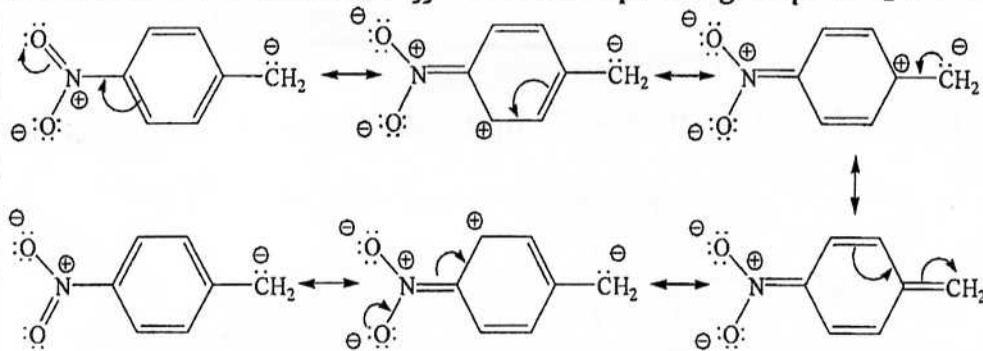
le cycle **para-nitrophényle** possède deux effets attracteurs : mésomère ($-M$) et inductif ($-I$).

En effet, le cycle **para-nitrophényle** contient l'effet du groupe NO_2 : c'est un attracteur par les effets $-I$ et $-M$ (le cycle joue le rôle du transporteur des deux effets sur le carbanion puisqu'il est conjugué à la fois avec NO_2 et avec le carbanion).

1-2) Écrire les formes limites des carbanions **A₁** et **A₃**.

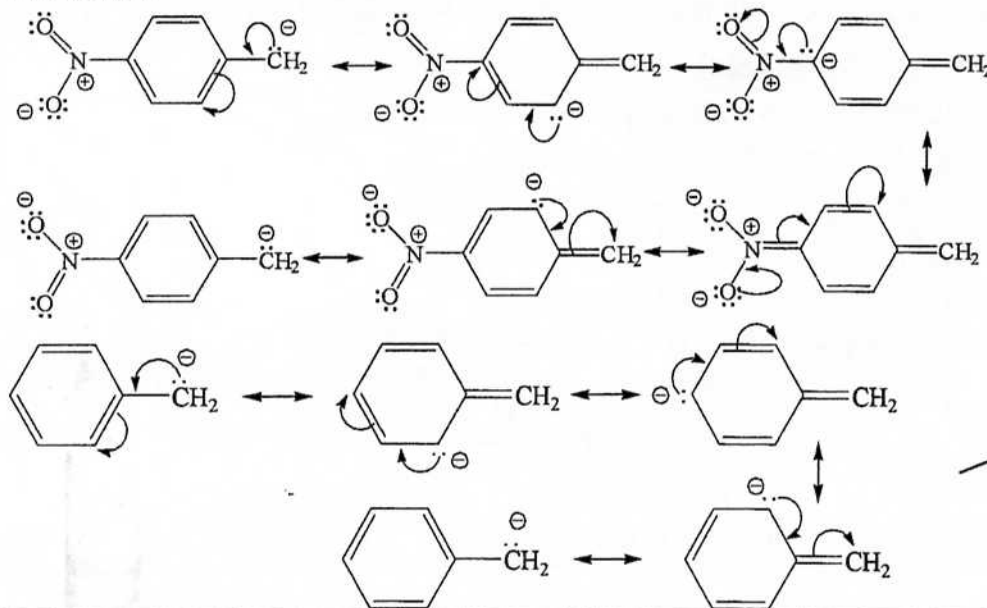
formes limites de **A₁** et **A₃**.

Formes limite montrant l'effet électronique du groupe NO₂ sur le reste de la molécule



0,25 x 6
=1,5

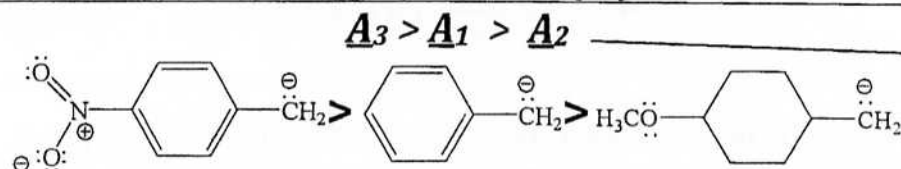
Ou formes limites montrant la délocalisation de la charge (-) sur le reste de la molécule.



0,25 x 5
=1,25

1-3) Comparer, en justifiant votre réponse, la stabilité relative des carbanions **A₁**.

Stabilité relative des carbanions **A₁** (> : plus stable que)



0,5

Justificatif: un effet donneur (+I ou/et +M) déstabilise le carbanion.

0,25

A₂: Le groupe 4-méthoxycyclohexyle dans **A₂** n'est pas conjugué et effectue **un effet +I déstabilisant le carbanion** % à **A₃** et **A₁**.

0,5

A₃: Le groupe -NO₂ est **attracteur par effet -I et -M** diminue la densité électronique sur le cycle benzénique et par suite sur le carbanion → **C'est un effet stabilisant**.
Le doublet du carbanion est conjugué avec le reste du cycle nitrobenzène → la charge négative est donc diluée sur toute la molécule: c'est l'effet -M du cycle qui stabilise le carbanion **A₃**.

0,5

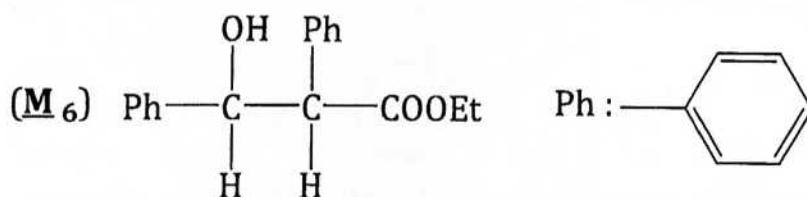
A₁: Le groupe phényle dans **A₁** est conjugué avec le carbanion et exerce un effet -M sur le carbanion qui le stabilise. **Il présente moins de forme limites que dans le cas de A₃**
Le carbanion correspondant est donc moins stable

Problème II : (10/2 = 5 pts)

Données : Numéros atomiques : $Z(H) = 1$; $Z(C) = 6$; $Z(O) = 8$

Stereochimie :

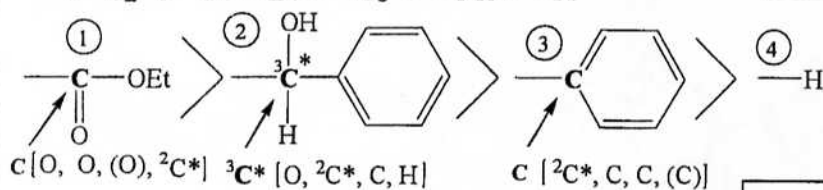
Considérons la molécule 3-hydroxy-2,3-diphénylpropanoate d'éthyle (**M₆**) :



II.1) Classer les substituants de chaque carbone asymétrique de (**M₆**) selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. Représenter, selon Cram, le stéréoisomère (2S,3S) de (**M₆**).

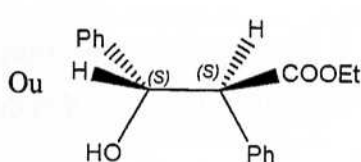
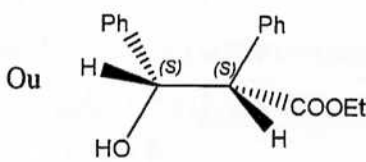
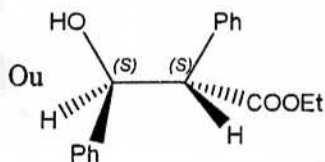
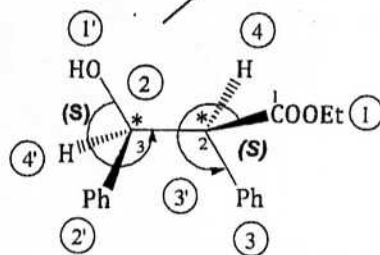
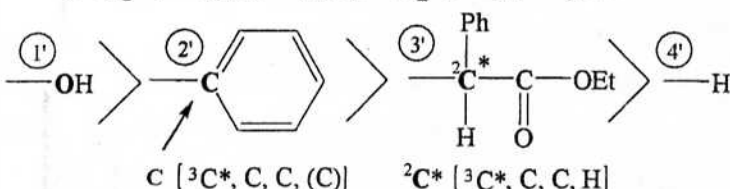
❖ **C₂^{*} : -COOEt > -C₃^{*} > -Ph > -H**

0,5

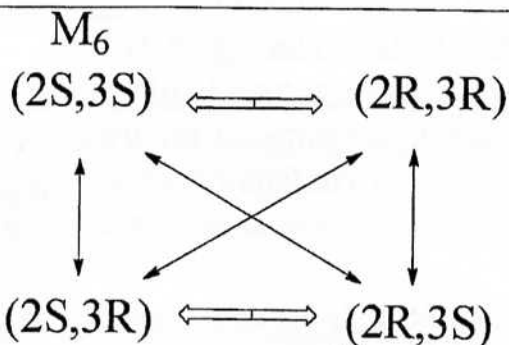


❖ **C₃^{*} : -OH > -Ph > -C₂^{*} > -H**

0,5



II.2) Donner les stéréoisomères de configuration de (**M₆**). Il n'est pas demandé d'écrire leurs structures. Quelles sont les relations stéréochimiques entre ces stéréoisomères.



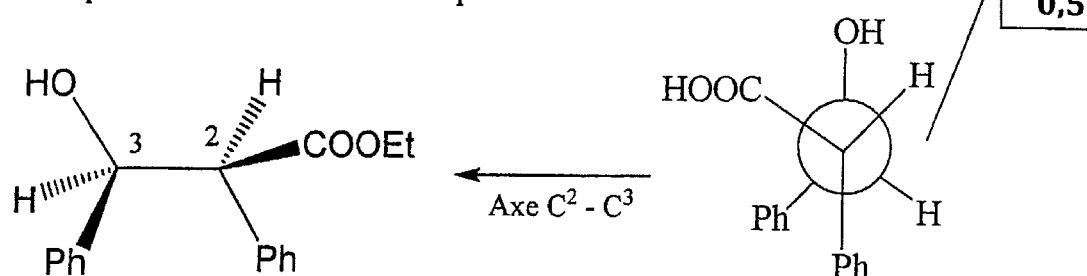
1,0

\longleftrightarrow énantiomères

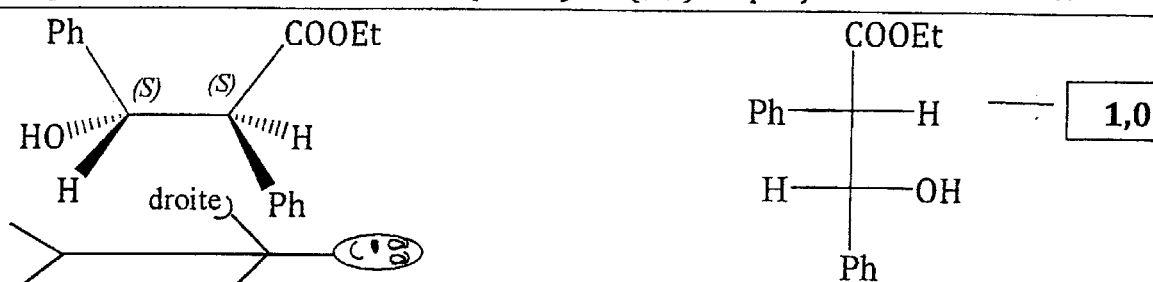
\longleftrightarrow Diastéréoisomères

II.3) Donner la projection de Newman du stéréoisomère (2S,3S) de (**M**₆) selon l'axe C²-C³.

Remarque : Toute représentation doit être en accord avec la molécule présentée en II-1 et le respect de l'axe C²-C³. Exemple :



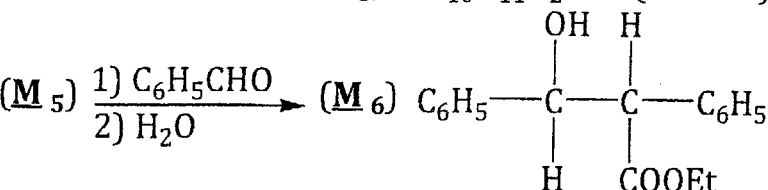
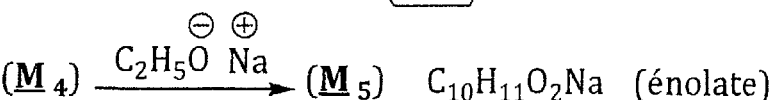
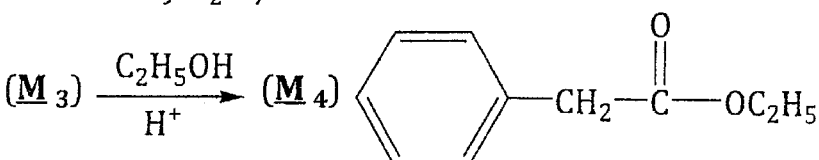
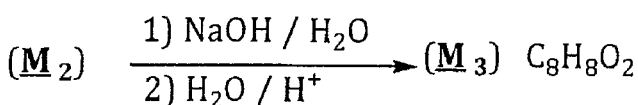
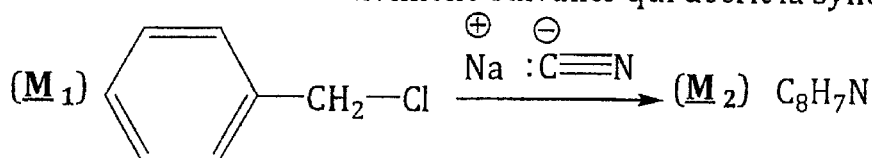
II.4) Représenter le stéréoisomère (2S,3S) de (**M**₆) en projection de Fischer.

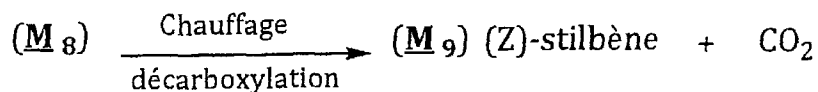
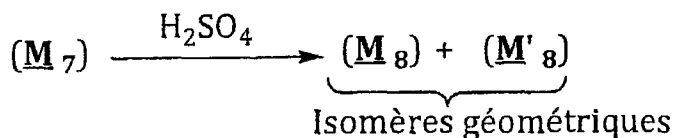
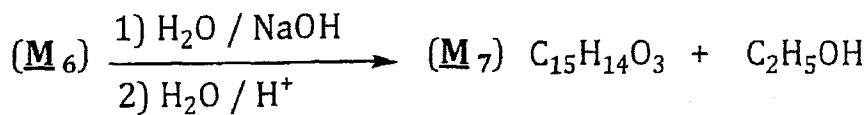


Le groupe CO₂Et (le plus oxydé) doit être en haut. Placer la chaîne la plus longue en position verticale puis vérifier les positions relatives de OH et Ph.

Synthèse :

On donne la suite réactionnelle suivante qui décrit la synthèse du (Z)-stilbène (**M**₉).

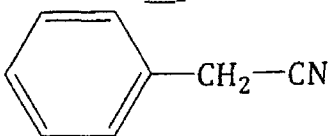
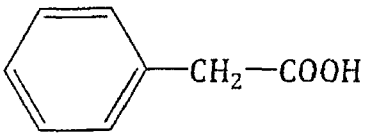
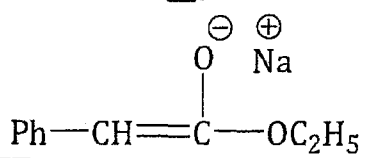
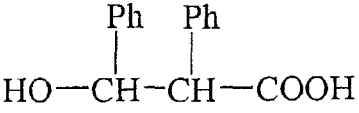
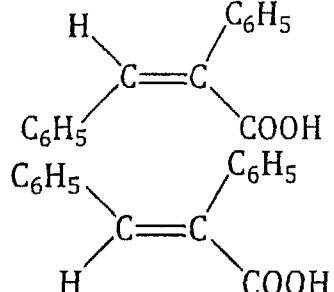
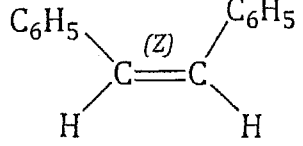




0,25 x 7

= 1.75

II-5) Donner les structures des composés $\underline{\mathbf{M}}_2$, $\underline{\mathbf{M}}_3$, $\underline{\mathbf{M}}_5$, $\underline{\mathbf{M}}_7$, $\underline{\mathbf{M}}_8$, $\underline{\mathbf{M}}'_8$ et $\underline{\mathbf{M}}_9$.

$\underline{\mathbf{M}}_2$ 	$\underline{\mathbf{M}}_3$ 	$\underline{\mathbf{M}}_5$ 
$\underline{\mathbf{M}}_7$ 	$\underline{\mathbf{M}}_8 \text{ et } \underline{\mathbf{M}}'_8$ 	$\underline{\mathbf{M}}_9$ 

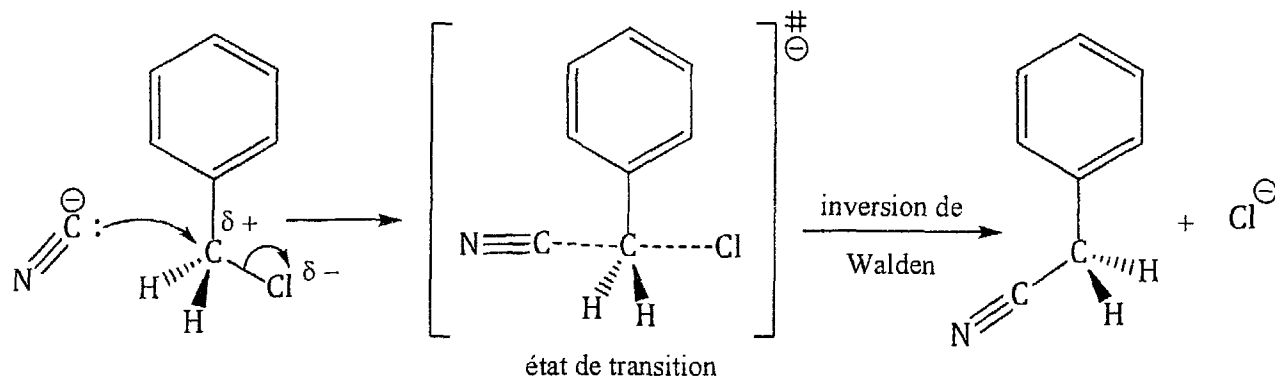
II-6) Développer le mécanisme de la réaction $\underline{\mathbf{M}}_1 \rightarrow \underline{\mathbf{M}}_2$ sachant que la cinétique dépend de la concentration de $[\text{NC}^\ominus]$.

La vitesse de la réaction dépend de la concentration de $[\text{NC}^\ominus]$, le mécanisme est donc de type $\text{S}_{\text{N}}2$

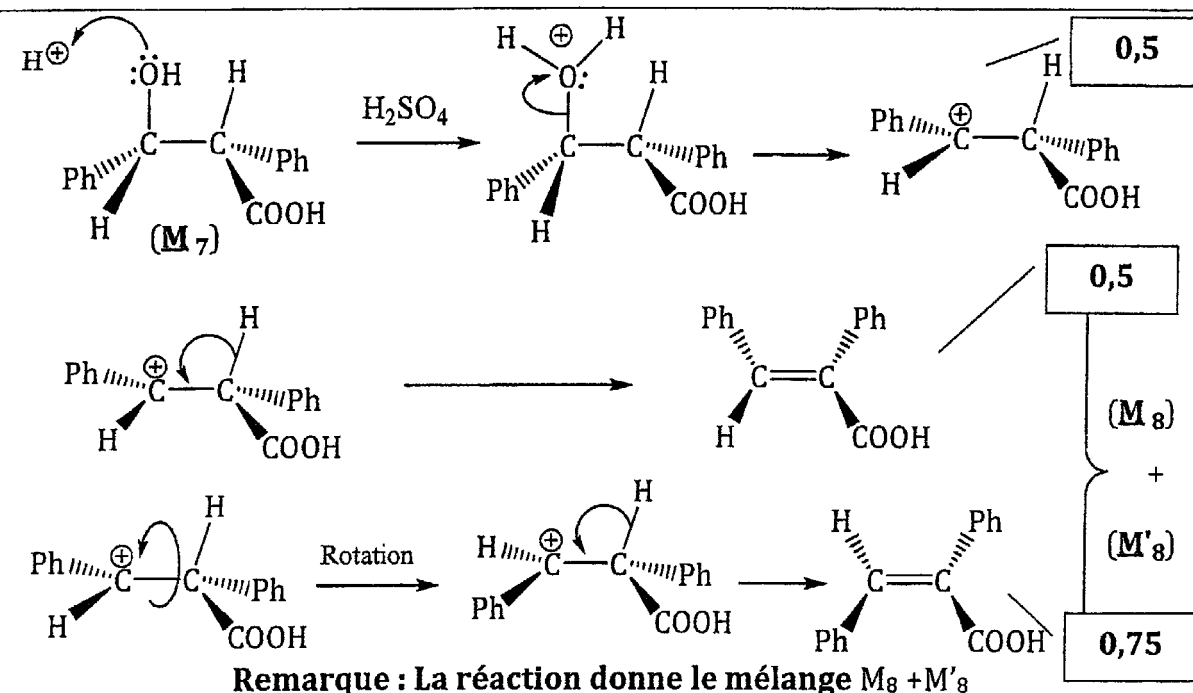
0,5

C'est un mécanisme bi-moléculaire, concerté qui se déroule en une seule étape au cours de laquelle le carbone subit une inversion de Walden

0,75



II-7) La réaction $M_7 \rightarrow M_8 + M'_8$ est une élimination d'ordre 1. Développer le mécanisme expliquant la formation de M_8 et de M'_8 .



II-8) Le mélange $M_8 + M'_8$ est-il optiquement actif ? Expliquer.

$M_8 + M'_8$ est un mélange de stéréoisomères géométriques donc ne présente pas d'activité optique.

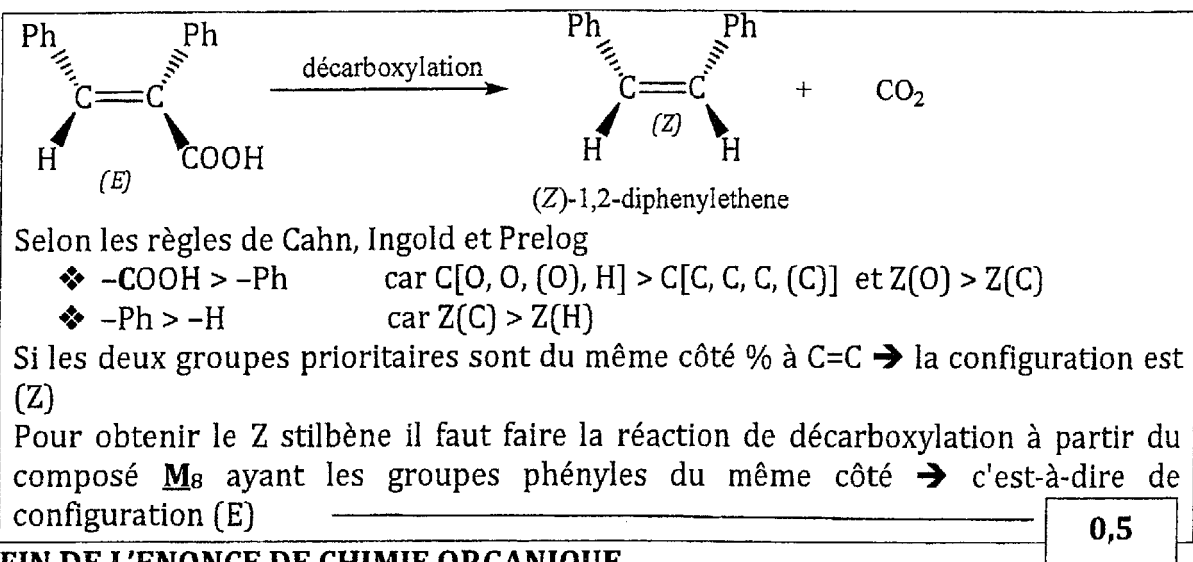
0,5

II-9) Donner le nom systématique du (Z)-stilbène.

(Z)-1,2-diphényléthène

0,25

II-10) Préciser la configuration de M_8 .



FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE ORGANIQUE.