

Concours Nationaux d'Entrée aux
Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session: Juin 2000

Concours en Biologie-Géologie

Epreuve de Chimie

Durée : 3 Heures	Date : 6 Juin 2000	Heure : 8 H	Nb pages : 5
Barème : / 20	Partie A : 12 points	Partie B : 8 points	

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.

L'épreuve comporte deux parties A et B indépendantes.

PARTIE A

EXERCICE I

- 1°) Donner la structure électronique du nickel ^{28}Ni et de Ni^{2+} .
- 2°) A quel groupe et à quelle période de la classification périodique appartient le nickel ? s'agit-il d'un élément de transition ?
- 3°) On considère les complexes $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ et NiCl_4^{2-} (de moment magnétique $\mu = 2,83 \mu_B$).
Déterminer pour chaque complexe le type d'hybridation du nickel;
- 4°) Donner le diagramme énergétique des orbitales d du complexe $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$.

EXERCICE II

Données. Pour les corps purs 1 et 2 on a:

- Températures d'ébullition sous 1 bar:
 $\theta_{\text{éb}}(1) = 80^\circ\text{C}$; $\theta_{\text{éb}}(2) = 110^\circ\text{C}$.
- Enthalpies standard d'ébullition à 298K:
 $\Delta_{\text{éb}}H^\circ(1) = 33900 \text{ J.mol}^{-1}$. $\Delta_{\text{éb}}H^\circ(2) = 38000 \text{ J.mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits: $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.

On considère un liquide pur en équilibre avec sa vapeur à une certaine température T.

A.1) Etablir, en écrivant l'égalité des potentiels chimiques dans la phase vapeur et dans la phase liquide, la relation qui existe entre la pression de vapeur saturante P du liquide et la température T.

Exprimer cette relation sous la forme: $\ln P = (C/T) + D$ où C et D sont deux constantes.

On admettra que l'enthalpie d'ébullition et l'entropie d'ébullition varient peu avec la température et que le gaz se comporte comme un gaz parfait.

A.2) Identifier les constantes **C** et **D**.

B. On considère un mélange supposé idéal de deux liquides (1 et 2) en équilibre avec sa vapeur à la température de 298 K. La fraction molaire du corps 2 dans la phase liquide est $X_2 = 0,2$.

B.1) Exprimer, pour chaque constituant pur $\ln P_1$ et $\ln P_2$.

B.2) Calculer à cette température la fraction molaire (Y_2) du corps 2 dans la phase vapeur.

EXERCICE III

A. (La constante d'acidité de l'acide iodique HIO_3 est égal à $1,6 \cdot 10^{-1}$).

A.1. On considère une solution aqueuse d'acide iodique HIO_3 10^{-2} M. En explicitant toutes les étapes du raisonnement, déterminer la valeur du pH de cette solution.

A.2. A 100 cm^3 de cette solution on ajoute 60 cm^3 d'une solution de soude (NaOH) 0,05 M. On obtient la solution S 1.

- Quelle est la réaction qui se produit dans la solution S 1 au moment du mélange ?
- Cette réaction est-elle pratiquement totale ? moyennement limitée ? très limitée ?
- Calculer le pH de S 1.

B. (A la température ambiante, le produit de solubilité de l'iodate d'argent AgIO_3 est égal à $3 \cdot 10^{-8}$ et celui de l'iodate de baryum $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ est égal à $6,5 \cdot 10^{-10}$).

B.1. Déterminer la solubilité de $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ solide:

- dans l'eau pure;
- dans une solution de nitrate de baryum 0,1 M.

B.2. A 100 cm^3 d'une solution saturée d'iodate de baryum en équilibre avec $\text{Ba}(\text{IO}_3)_2$ solide, on ajoute quelques gouttes d'acide nitrique HNO_3 0,1 M. Comment varie la solubilité dans ces conditions ?

B.3. A une solution 0,1 M en Ag^+ et 0,1 M en Ba^{2+} on ajoute progressivement, à volume presque constant, une solution contenant des ions IO_3^- . Quel est le précipité qui se forme le premier ?

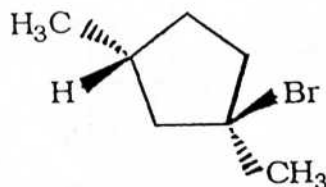
B.4. Dans une solution de pH constant et ajusté à 1, on met AgIO_3 solide en excès.

- Ecrire les réactions qui ont lieu.
- Pourquoi a-t-on spécifié que AgIO_3 solide est en excès ?
- Calculer la molarité des entités Ag^+ ; IO_3^- et HIO_3 .

PARTIE B

EXERCICE I

On considère le dérivé halogéné A de structure suivante:



1°) Ecrire en nomenclature systématique le nom du composé A.

2°) Donner la configuration absolue des carbones asymétriques de A.

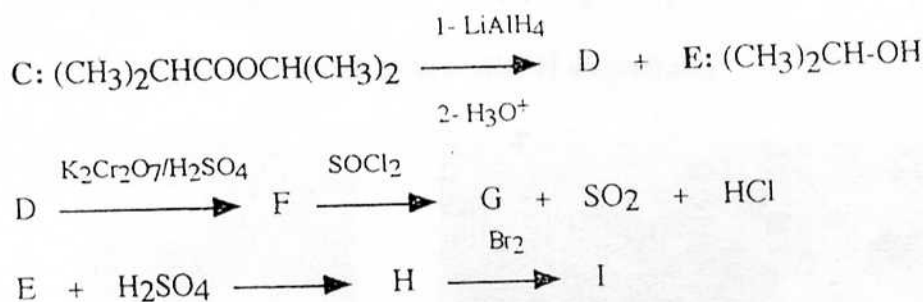
L'action à chaud d'une solution de potasse alcoolique (KOH dans EtOH) sur A, conduit à trois isomères de composition B, C et le produit minoritaire D.

3°) Déterminer la formule semi-développée des composés B, C et D.

4°) Détailler le mécanisme réactionnel de formation de D.

EXERCICE II

On fait subir à l'ester C la suite réactionnelle ci-dessous:



1°) Reconstituer l'enchaînement réactionnel ci-dessus en déterminant la formule semi-développée des composés D, F, G, H et I.

2°) Déterminer selon la nomenclature internationale le nom des composés C et I.

3°) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape de formation du produit I à partir de H.

EXERCICE III

Deux substances organiques J et K de formule brute identique et de même masse molaire $M = 74$ sont analysées en laboratoire.

La composition centésimale massique de chacun des éléments est la suivante:

$$\%C = 48,65; \%H = 8,11 \text{ et } \%O = 43,24.$$

1°) Déterminer la formule brute relative aux produits J et K. On prendra les masses atomiques suivantes: $C = 12$; $H = 1$ et $O = 16$.

2°) Les spectres IR et RMN du proton des deux produits J et K sont représentés par les figures 1-a et 1-b. Indexer ces spectres et en déduire la structure des composés J et K.

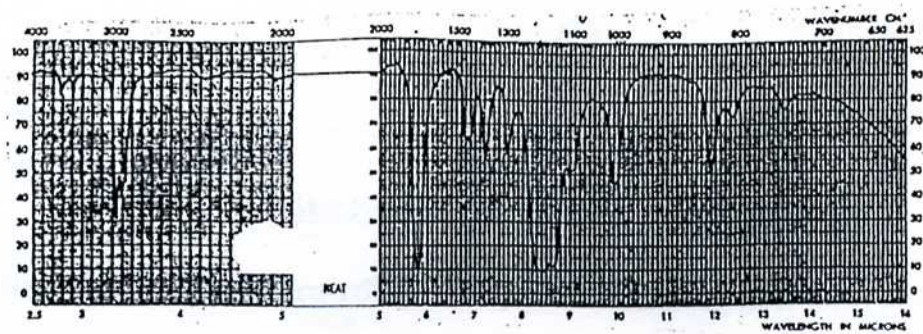


Figure 1-a: Spectres IR et RMN ^1H du produit J

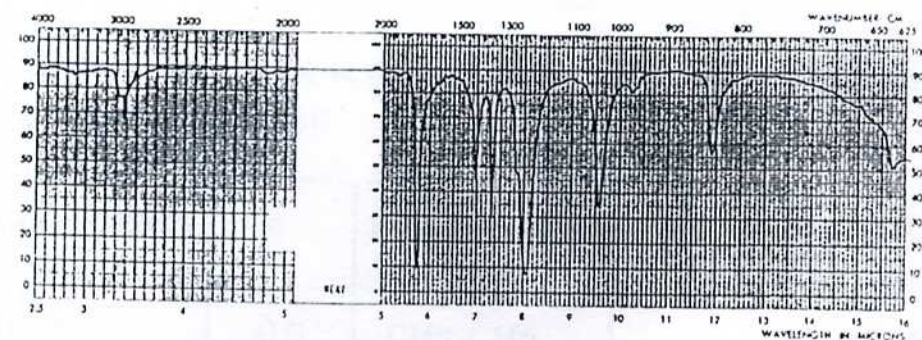


Figure 1-b: Spectres IR et RMN ^1H du produit K

Spectroscopie Infra-rouge: fréquence de vibration d'un groupement

Position (cm ⁻¹)	Groupement	Fonction	Aspect-intensité
3650 - 3590	-O-H libre	alcool et phénol	Fine - variable
3400 - 3300	-C $\equiv$ C-H	Alcyne	Fine - forte
3100 - 3010	>C= C-H	Alcène	Fine - moyenne
3050 - 3030	= CH Aromatique	Aromatique	Fine - moyenne
2820 - 2720	CH de -CHO	Aldéhyde	Fine - moyenne
1750 - 1700	>C= O	Ester-aldéhyde cétone- acide	Forte
1680 -1620	>C= C<	Alcène	variable
1600 -1500	>C= C<	Aromatique	Fine
1300 -1100	C-O	Acide- ester- Anhydride	Forte

Résonance magnétique nucléaire du ¹H: δ exprimé en ppm par rapport au tétraméthylsilane (Me₄Si):

Protons -CH ₃	δ	Protons -CH ₂	δ	Protons -CH	δ
CH ₃ -CH ₂ -	0,9	-CH ₂ -CH ₃	1,3	> CH-CH ₃	1,5
CH ₃ -C= C	1,6	-CH ₂ -C= C	2,1-2,3	-CH-C= C	2,5
CH ₃ -O-CO-R	3,7	-CH ₂ -O-CO-R	4,1	-H-CO -R	8
CH ₃ -CO-R	2,1- 2,2	-CH ₂ -CO-R	2,4	-CH-CO-R	2,5-2,7
CH ₃ -Ar	2,3- 2,4	-CH ₂ -Ar	2,7	-CH-Ar	3,0
CH ₃ -COAr	2,6	-CH ₂ -CO-Ar	2,9	-CH-CO-Ar	3,3
C ₆ H ₆	7,27	Ar-H	7,0-9,0	R-COOH	9,5-14

H-CO-R