



Instructions

- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - La première partie (chimie inorganique) comporte 9 pages (p1-p9).
 - La deuxième partie (chimie organique) comporte 7 pages (p10-p16).
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	2,50 pts
Problème II	2,25 pts
Problème III	2,25pts
Problème IV	2,50 pts
Problème V	2,50 pts

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

Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : du sodium Na = 23 et du fluor F = 19.

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

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

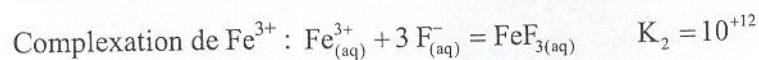
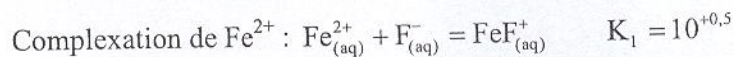
Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.

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

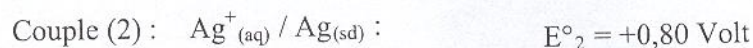
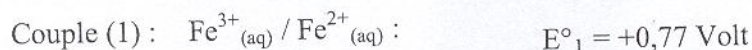
À la température $T = 298 \text{ K}$:

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Constantes des réactions de complexation :



Potentiels standard d'oxydoréduction :



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

Le fluor est assez répandu dans la nature (0,2% atomique). Il a un puissant pouvoir oxydant, ce qui explique que dans la nature il se trouve toujours combiné, essentiellement avec les métaux.

Le fluor joue un rôle important dans les processus biologiques, sa présence dans l'eau potable, par exemple, est nécessaire pour maintenir en bon état les dents, car l'émail des dents renferme du fluorure de calcium.

Problème I : atomistique

L'élément fluor est symbolisé par $^{19}_9\text{F}$.

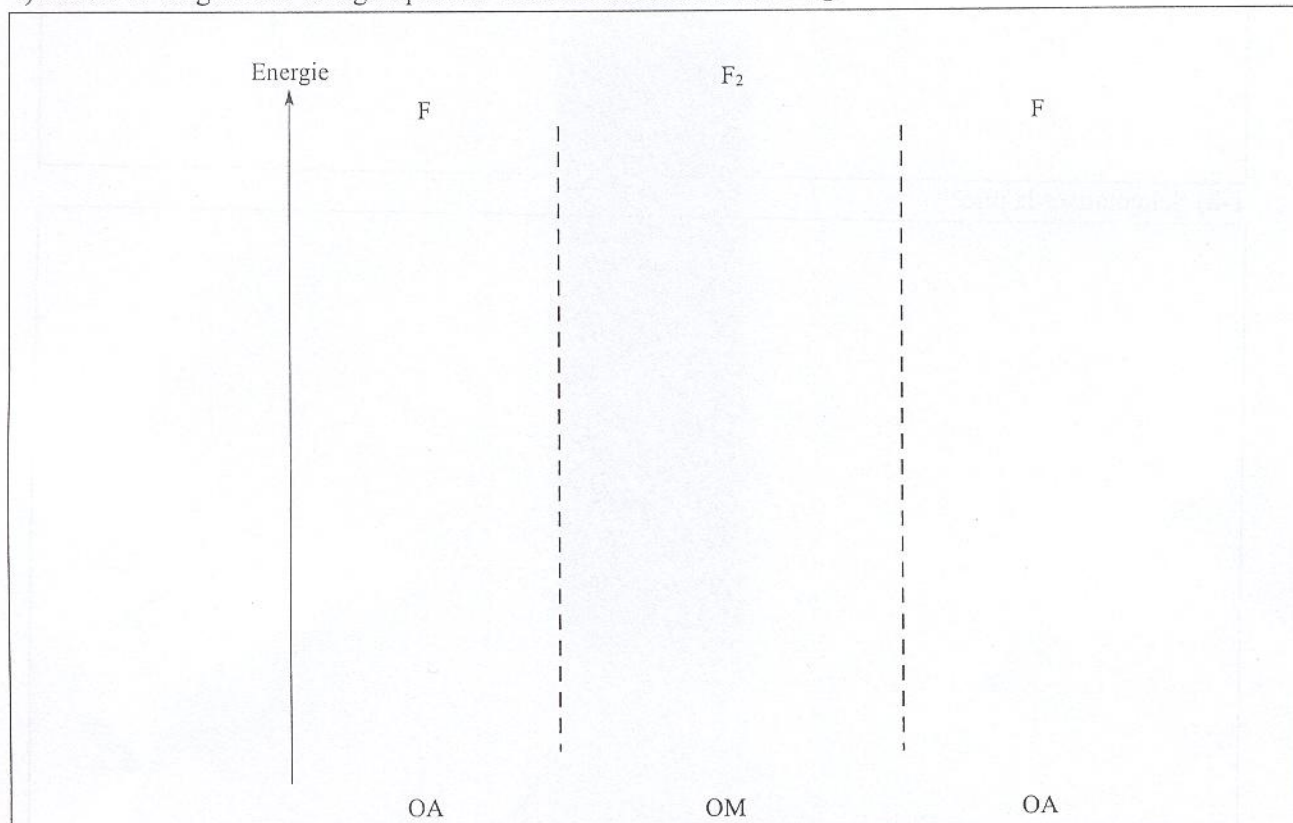
1) Donner la composition de l'atome de fluor.

2) Indiquer la structure électronique du fluor dans son état fondamental.

3) Situer cet élément (ligne et colonne) dans le tableau de classification périodique.

On considère la molécule de difluor F_2 .

4) Établir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de F_2 .



5) En déduire pour cette molécule : sa structure électronique, son indice de liaison et son caractère magnétique.

Problème II : étude d'une pile

On constitue une pile en prenant :

- À gauche, un bécher **A** où on introduit 50 cm^3 d'une solution de Fe^{2+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 cm^3 d'une solution de Fe^{3+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans H_2SO_4 concentré puis on y plonge une électrode de platine.
- À droite, un bécher **B** où on introduit 100 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une électrode d'argent.
- On relie les deux béchers par un pont salin au nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .
- On mesure la force électromotrice (*fem*) de la pile à l'aide d'un millivoltmètre.

1)

1-a) Calculer les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le bécher **A**.

1-b) Schématiser la pile.

1-c) Donner l'expression puis calculer le *fem* ε_1 de cette pile.

1-d) En déduire la polarité de la pile, le sens de déplacement des électrons et la réaction qui se déroule lorsque la pile débite.

2) On considère la pile décrite précédemment avec dans le bécher A : $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{init}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On introduit dans ce bécher sans variation de volume, une masse de fluorure de sodium NaF (électrolyte fort) égale à 0,42 g.

2-a) Écrire les réactions qui se produisent dans le bécher A, après l'ajout de NaF.

2-b) Préciser la réaction prépondérante. Justifier.

2-c) La réaction prépondérante est considéré comme totale. Déterminer alors les concentrations des ions Fe^{3+} , Fe^{2+} et F^- à l'équilibre.

2-d) En déduire la nouvelle valeur de la *fem* ϵ_2 .

Problème III : chimie de coordination

On considère le complexe de formule chimique $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

1) Le fer Fe est l'élément de numéro atomique 26. Sa structure électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. En déduire la structure électronique du cation Fe^{3+} .

2) Quelle est la nature des liaisons Fe – F dans le complexe étudié ?

3) Donner le nom du complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

L'éclatement du champ de ligand est $\Delta_o = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'énergie d'appariement des électrons d dans l'ion Fe^{3+} est $P = 286 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4) Donner la répartition des électrons d dans ce complexe.

5) Indiquer la géométrie de ce complexe ainsi que l'état d'hybridation du fer.

6) Calculer le moment magnétique de $[\text{FeF}_6]^{3-}$ exprimé en magnéton de Bohr.

Lorsqu'une substance absorbe une certaine partie du spectre, elle se trouve colorée en couleur complémentaire. On donne, dans le tableau ci-dessous, les longueurs d'onde λ (en nm) correspondantes aux différentes couleurs du spectre visible ainsi que les couleurs complémentaires.

Longueurs d'ondes λ (nm)	Couleur absorbée	Couleur observée
400 - 435	violet	vert - jaune
435 - 480	bleu	jaune
480 - 490	bleu - vert	orangé
490 - 500	vert - bleu	rouge
500 - 560	vert	pourpre
560 - 580	vert - jaune	violet
580 - 595	jaune	bleu
595 - 605	orangé	bleu - vert
605 - 750	rouge	vert - bleu

7) Quelle est la couleur d'une solution aqueuse contenant le complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$?

8) On pose : l'énergie molaire de stabilisation du champ cristallin (ESCC) comme la différence entre l'énergie molaire de la configuration dans le champ octaédrique et l'énergie molaire dans l'environnement sphérique équivalent.

8-a) Représenter la répartition des électrons « d » dans les deux environnements considérés (octaédrique et sphérique) dans le cas du complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

8-b) En déduire la valeur de ESCC

Problème IV : équilibres acido-basiques.

Le couple acide fluorhydrique $\text{HF}_{(\text{aq})}$ / ion fluorure $\text{F}_{(\text{aq})}^-$ correspond à la constante d'acidité : $K_a = 6,3 \times 10^{-4}$ à 298 K.

1) Donner le diagramme de prédominance des espèces acido-basique de ce couple.

2) Rappeler l'expression du pH d'une solution d'acide faible.

3) Calculer la valeur (pH_A) du pH d'une solution aqueuse (solution **A**) d'acide fluorhydrique de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

4) Donner l'expression du pH d'une solution de base faible.

5) Calculer la valeur (pH_B) du pH d'une solution aqueuse (solution **B**) de fluorure de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

6) Définir un mélange tampon.

7) Énumérer les principales propriétés d'un mélange tampon.

8) Calculer la valeur (pH_C) du pH de la solution (solution **C**) obtenue par mélange de 50 mL de la solution **A** avec 100 mL de la solution **B**.

L'orangé de méthyle est un indicateur coloré dont la zone de virage est [3,1 - 4,4]. La forme acide est de couleur rouge et la forme basique est jaune-orangé.

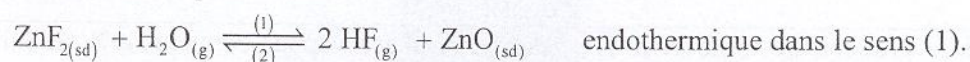
9) Quelles seront les colorations des solutions A, B et C lorsqu'on y introduit quelques gouttes d'une solution d'orangé de méthyle.

Problème V : équilibre chimique

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

On considère la réaction d'équation bilan :



1) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

1-a) d'une augmentation de température à pression constante ?

1-b) d'une compression à température constante ?

1-c) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(s)}$ à température et volume constants ?

2) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

3)

3-a) Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K_T^0) = A - \frac{B}{T}$$

3-b) Déterminer les valeurs de A et B, sachant que $K_{842K}^0 = 0,61$ et $\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

3-c) Sous la pression de 1 bar et à $T = 842 \text{ K}$, la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70% molaire.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

PARTIE II : CHIMIE ORGANIQUE

Barème

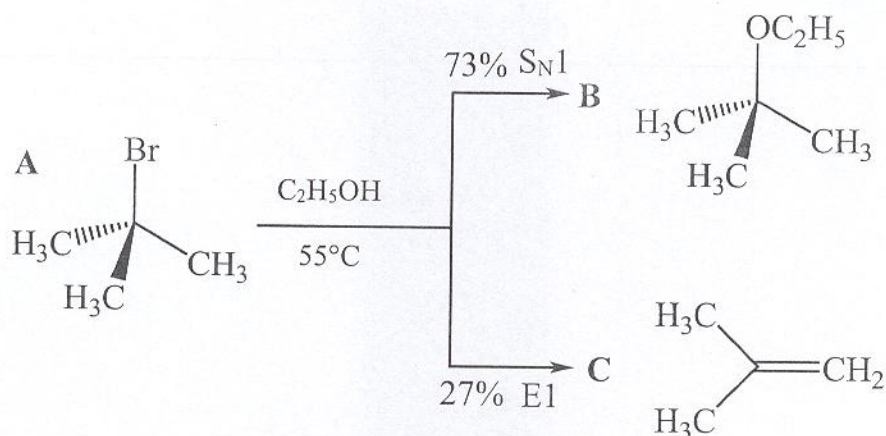
Problème I	2,50 pts
Problème II	5,50 pts

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

Élément	H	C	N	O	Br
Numéro atomique	1	6	7	8	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	79,9

Problème I : réactivité d'un dérivé halogéné

On se propose d'étudier la réaction suivante :



1) Donner les noms (selon la nomenclature systématique) de A, B et C.

Composé	Nomenclature systématique
A	
B	
C	

2) Détailler les mécanismes S_N1 et $E1$ de réactions de la molécule **A** avec l'éthanol et donner les expressions des vitesses respectives de réactions.

mécanismes S_N1

Expression de la vitesse :

mécanisme $E1$:

Expression de la vitesse :

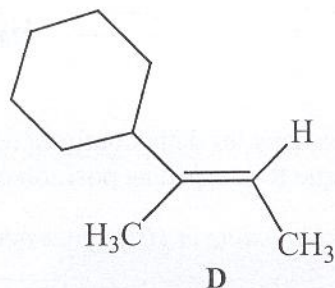
3) Discuter l'absence des mécanismes bimoléculaires S_N2 et $E2$ entre la molécule **A** et l'éthanol à 55°C.

4) Dans les mêmes conditions (dans l'éthanol et à 55°C) et en présence d'éthanolate de sodium (EtO^- , Na^+) concentré, on obtient presque exclusivement le produit de l'élimination $E2$. Interpréter ce résultat.

Problème II : les alcènes

PARTIE A : stéréochimie

On considère la molécule **D** suivante :



1) Indiquer le type de stéréoisomérisation dans **D** et déterminer la configuration de **D**. Justifier.

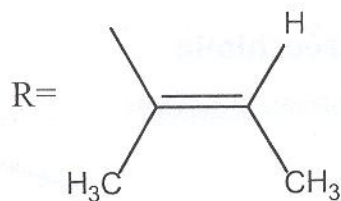
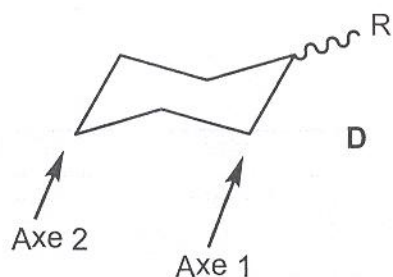
Type de stéréoisomérisation :

Configuration de **D** :

Justificatif :

2) Donner le nom systématique de **D**.

3) Considérons la forme chaise de **D** suivante:



3-a) Représenter tous les hydrogènes dans les deux conformères du composé **D** lorsque le groupe R occupe une position axiale et lorsque R occupe une position équatoriale.

On notera *H(a)* l'hydrogène en position axiale et *H(e)* l'hydrogène en position équatoriale.

D avec R en position axiale	D avec R en position équatoriale

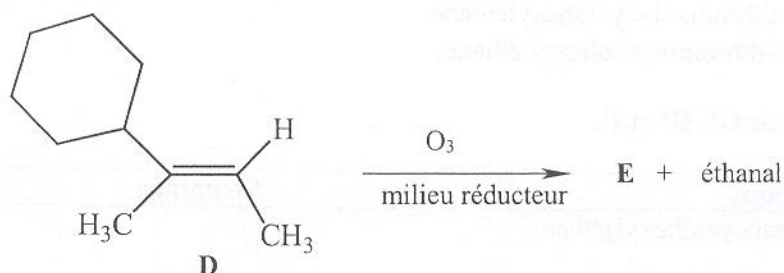
3-b) Représenter les deux conformères en projection de Newman, selon les axes Axe 1 et Axe 2.

Projection de Newman	
D avec R en position axiale	D avec R en position équatoriale

3-c) Quelle est la conformation la plus favorisée thermodynamiquement? Justifier.

PARTIE B : réactivité

On considère la suite réactionnelle suivante :



1) Donner la structure de **E**.

2) Détailler le mécanisme de formation des composés **F1** et **F2**, sachant que LiAlH_4 fournit des ions hydrures (H^-). LiAlH_4 sera traité comme (M^+ , H^-).

3) Prévoir les proportions relatives de **F1** et **F2**. Justifier.

4) Sachant que :

- $G + Br_2 \rightarrow G' = 1\text{-bromo-1-(1-bromocyclohexyl)éthane}$.
- $H + Br_2 \rightarrow H' = 1,2\text{-dibromo-1-cyclohexyléthane}$.
- $I + Br_2 \rightarrow I' = 1\text{-(1,2-dibromocyclohexyl)éthane}$.

4-a) Écrire les structures de G' , H' et I' .

Composé	Structure
$G' = 1\text{-bromo-1-(1-bromocyclohexyl)éthane}$	
$H' = 1,2\text{-dibromo-1-cyclohexyléthane}$	
$I' = 1\text{-(1,2-dibromocyclohexyl)éthane}$	

4-b) Déduire les structures de G , H et I .

G	H	I

4-c) Détailler le mécanisme de formation des composés **G**, **H**, et **I**.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

Fin de l'épreuve