

INSTRUCTIONS

- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - La première partie (chimie inorganique 50% de la note) comporte 10 pages (p2-p11).
 - La deuxième partie (chimie organique 50% de la note) comporte 8 pages (p12-p19).
- 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 une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 19. PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 19 , 2 sur 19 ,, 19 sur 19.**

Concours Biologie et Géologie

Partie I : Chimie inorganique

NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard $C^\ominus$. Toutes les deux étant exprimées en mol.L^{-1} .

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- $\ln$: logarithme népérien.
- $\log_{10}$: logarithme à base 10.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression atmosphérique : $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Numéros atomiques Z de : l'argent (Ag) = 47 ; azote (N) = 7 et l'hydrogène (H) = 1.

Potentiels redox standard à 298 K et à pH = 0 :

Couple redox	$E^\ominus \text{ (V)}$
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{sd})}$	0,799
$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	0,000
$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	1,230

Produit de solubilité à 298 K :

- $K_s(\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{sd})}) = 8,9 \times 10^{-12}$.
- $K_s(\text{AgCl}_{(\text{sd})}) = 1,6 \times 10^{-10}$.

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

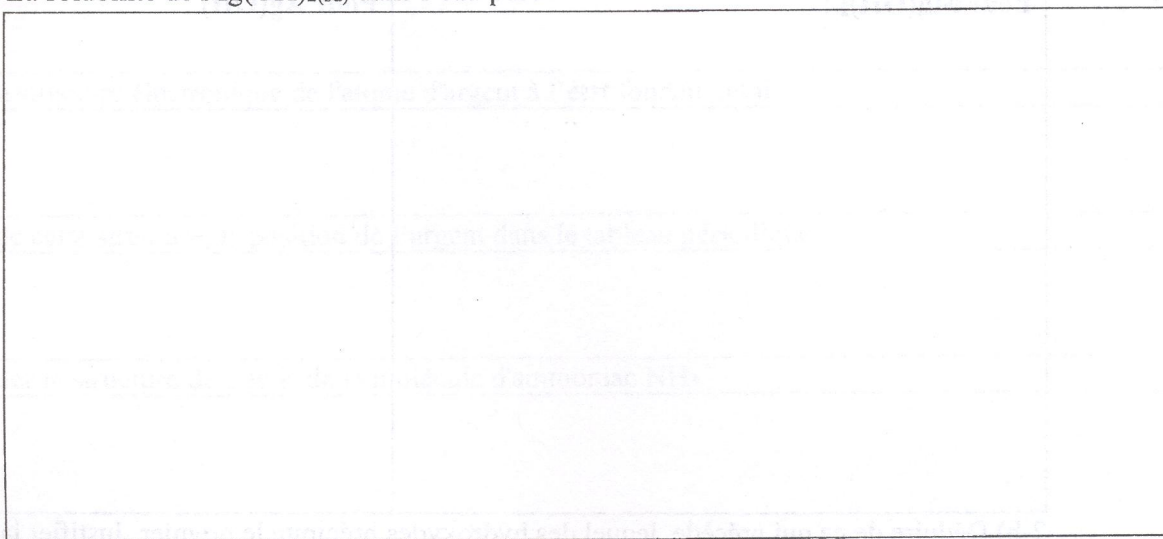
Conversion : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

PROBLÈME I : PRÉCIPITATIONS COMPÉTITIVES

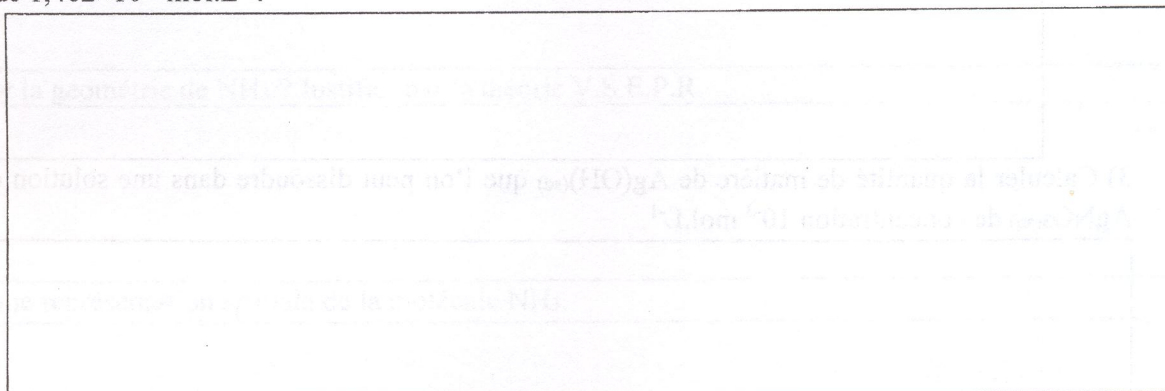
Dans ce problème la température est fixée à 298K et on suppose qu'il ne se forme pas de complexes.

1) Donner l'expression puis calculer :

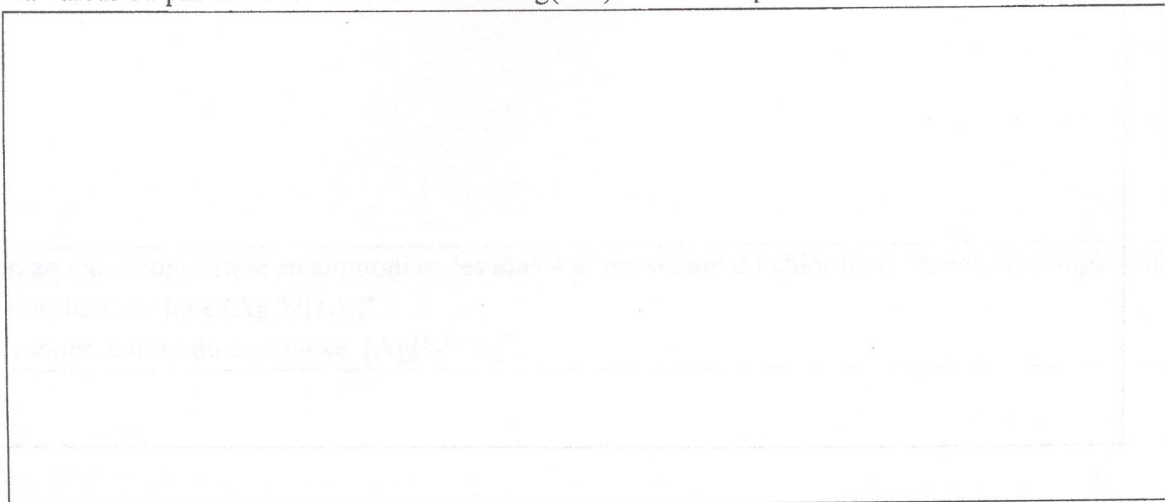
1-a) La solubilité de $\text{Mg(OH)}_{2(\text{sd})}$ dans l'eau pure.



1-b) Le produit de solubilité $K_s \left(\text{Ag(OH)}_{(\text{sd})} \right)$, sachant que la solubilité de $\text{Ag(OH)}_{(\text{sd})}$ dans l'eau pure est de $1,462 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



1-c) La valeur du pH de la solution saturée en Ag(OH) dans l'eau pure.



2) A une solution contenant 10^{-3} mole par litre de chacun des ions Mg^{2+} et Ag^{+} , on ajoute progressivement une solution de soude NaOH assez concentrée pour que le volume varie peu pendant l'expérience.

2-a) Déterminer pour chaque hydroxyde la valeur de la concentration de l'ion HO^- quand il commence à précipiter.

Pour $\text{Mg}(\text{OH})_2$:	Pour $\text{Ag}(\text{OH})$:
---------------------------------	-------------------------------

2-b) Déduire de ce qui précède, lequel des hydroxydes précipite le premier. Justifier la réponse.

10-10-1964

3) Calculer la quantité de matière de $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$ que l'on peut dissoudre dans une solution de 100 mL de $\text{AgNO}_{3(\text{aq})}$ de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

1-c) La valeur de pH de la solution saturée en $\text{Ag}(\text{OH})$ dans l'eau pure.

PROBLÈME II : COMPLEXE

1) Donner la définition d'un complexe.

2) Donner la structure électronique de l'atome d'argent à l'état fondamental.

3) Dédurre de cette structure, la position de l'argent dans le tableau périodique.

4) Représenter la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .

5) Quelle est la géométrie de NH_3 ? Justifier par la théorie V.S.E.P.R.

6) Donner une représentation spatiale de la molécule NH_3 .

7) En solution aqueuse concentrée en ammoniac, les ions Ag^+ provenant du chlorure d'argent, se complexent pour former l'entité chimique $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

7-a) Donner le nom du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Partie I : Chimie inorganique

7-b) Donner l'expression puis calculer la constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ à 298 K, sachant que la solubilité de AgCl dans une solution d'ammoniac de concentration 1 mol.L^{-1} est $s' = 5 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$.

PROBLÈME III : ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES

A) MÉLANGE IDÉAL :

L'argent (noté A) et le cuivre (noté B) sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1-a) Donner l'expression des pressions partielles p_A de (A) et p_B de (B) en fonction de la fraction molaire de B dans la phase liquide x_B .

1-b) Dédurre de ce qui précède, l'expression donnant la pression totale p en fonction de la fraction molaire x_B en phase liquide, à une température constante.

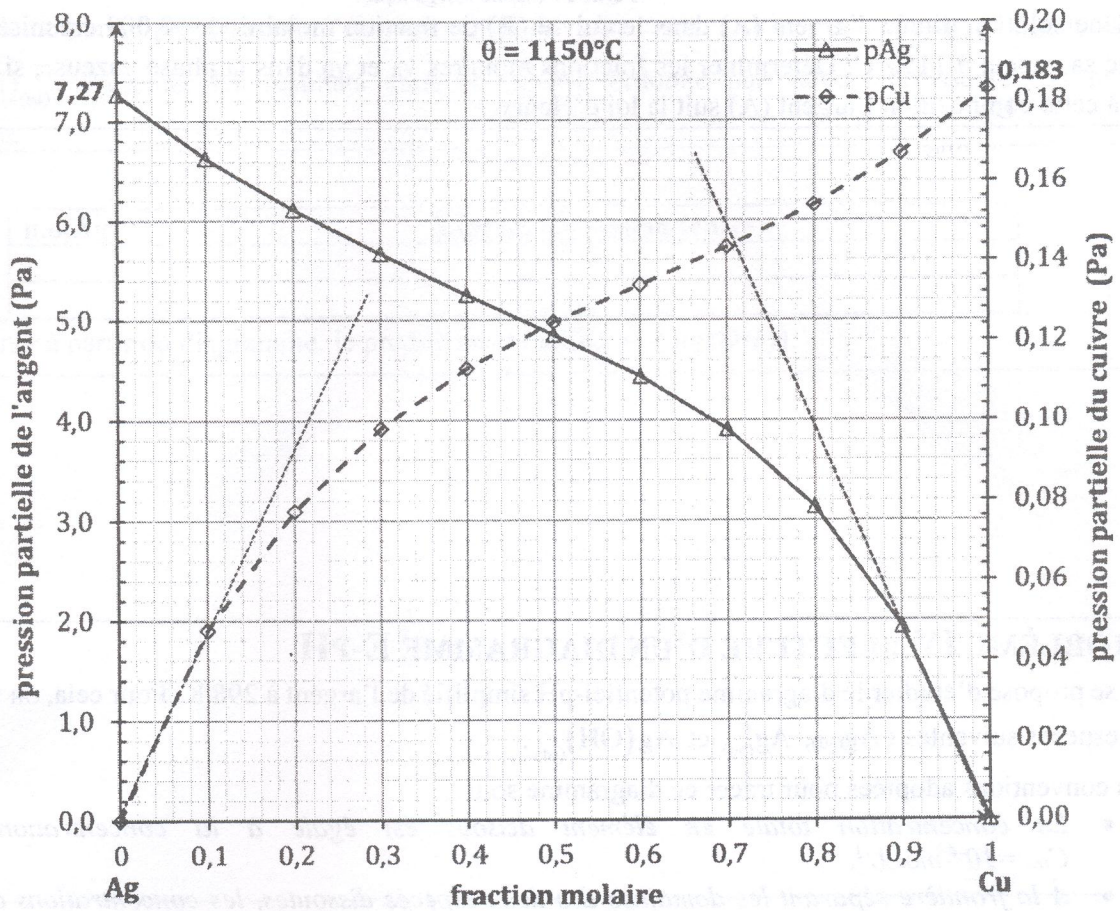
2) Représenter sur la figure de la page suivante, les courbes : $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$ et $p = f(x_B)$.

Répondre sur la figure de la page 7.

3) Quel est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.

B) MÉLANGE RÉEL :

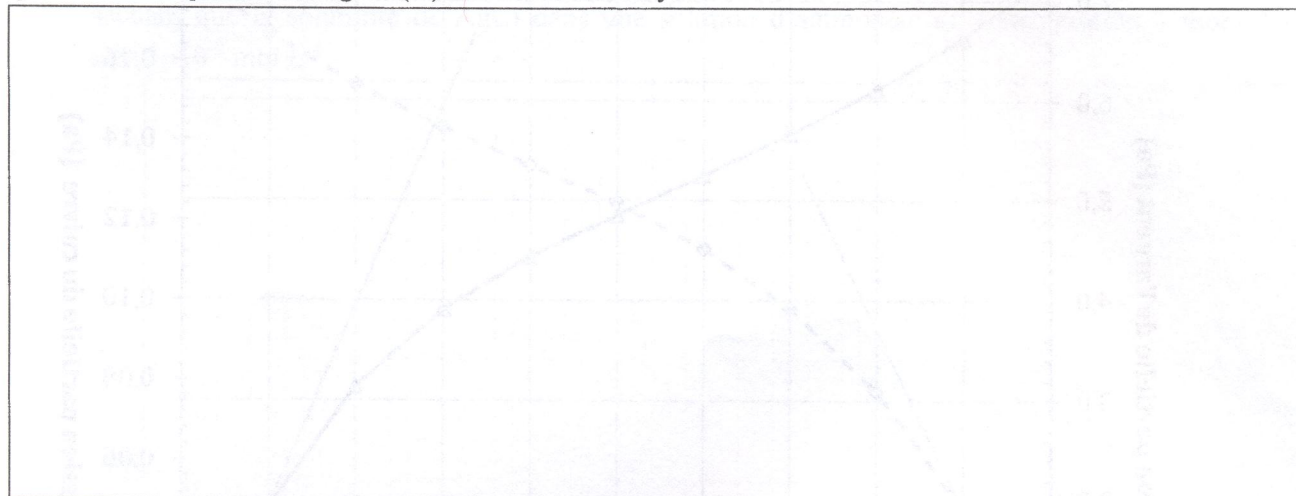
Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et à l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C , on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions partielles p_A et p_B en fonction de la fraction molaire x_B en phase liquide (voir page suivante).



4) Le mélange cuivre-argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

5) Déterminer les constantes de Henry de (A) et de (B) à 1150°C .

6) Une solution diluée d'argent (A) dans le cuivre (B) de fraction molaire $x_A = 0,003$ est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C. Déterminer les fractions molaires y_A et y_B dans la phase gazeuse, si on considère qu'à cette composition l'argent (A) suit la loi d'Henry.

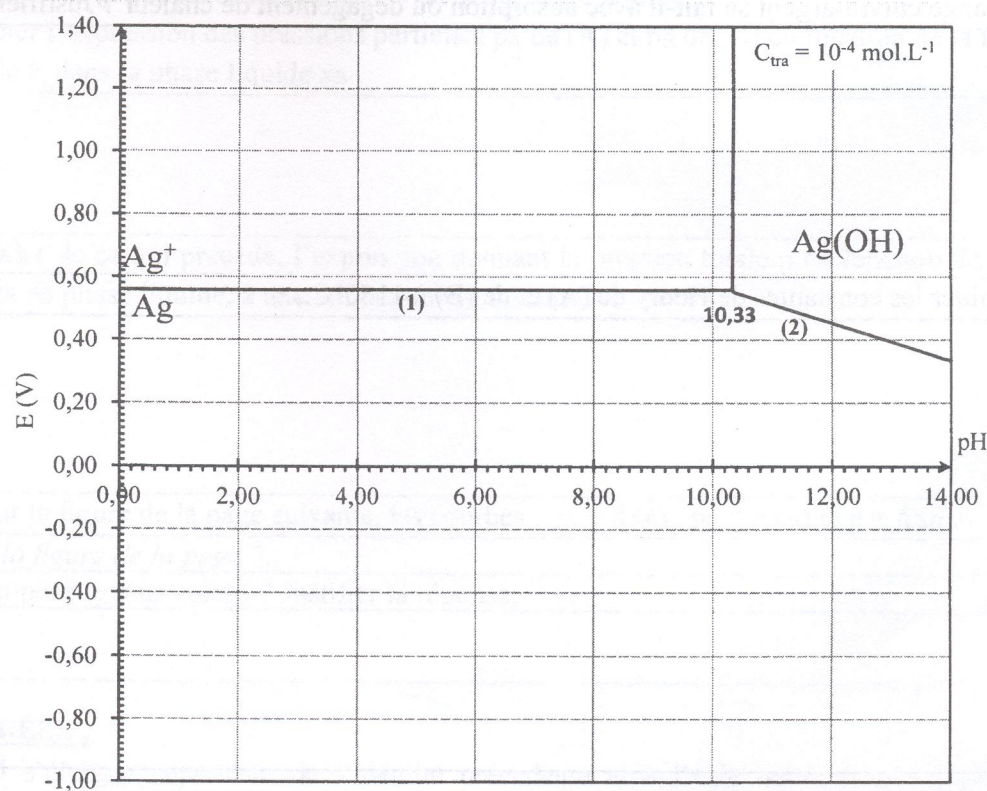


PROBLÈME IV : LECTURE D'UN DIAGRAMME E-PH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'argent à 298 K. Pour cela, on va considérer les espèces suivantes : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé.
 $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément sont égales.
- Les demi-équations redox sont écrites en milieu acide.

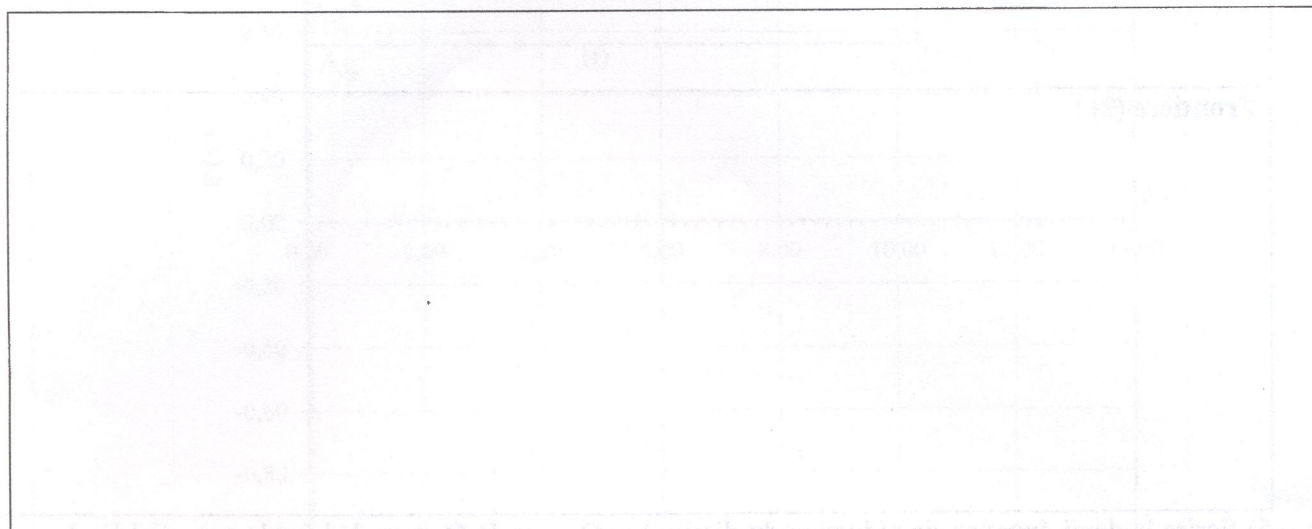


Partie I : Chimie inorganique

1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

n.o(Ag)	Espèces correspondantes

2) Déterminer à partir du diagramme, le produit de solubilité $K_s(\text{Ag}(\text{OH}))$.



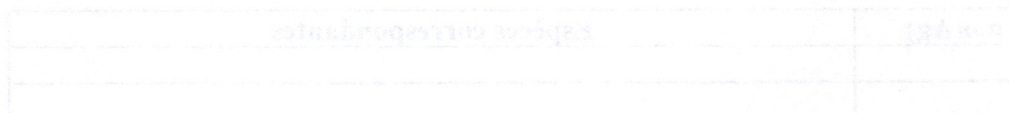
3)

3-a) Établir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel standard redox du couple $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}/\text{Ag}_{(\text{sd})}$ à partir de $K_s(\text{Ag}(\text{OH}))$ et K_e et $E^\ominus(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$.

3-b) Calculer sa valeur.

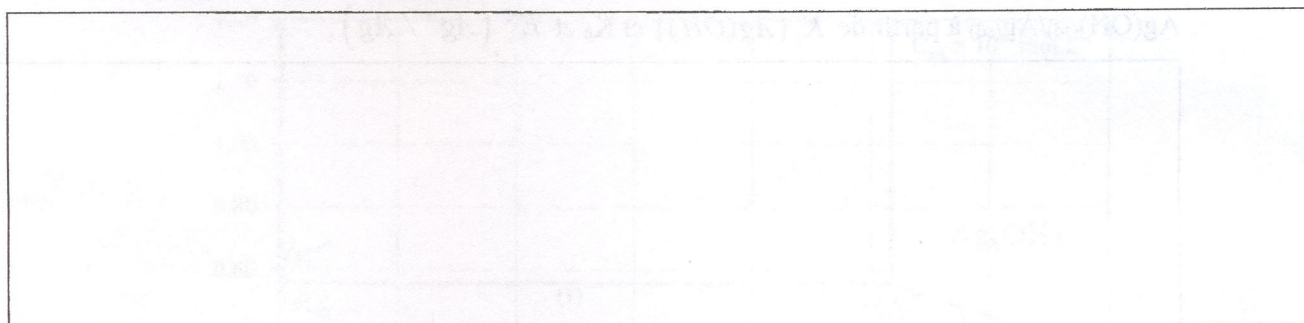
4) Donner les équations des frontières (1) et (2) sur le diagramme

Frontière (1) :

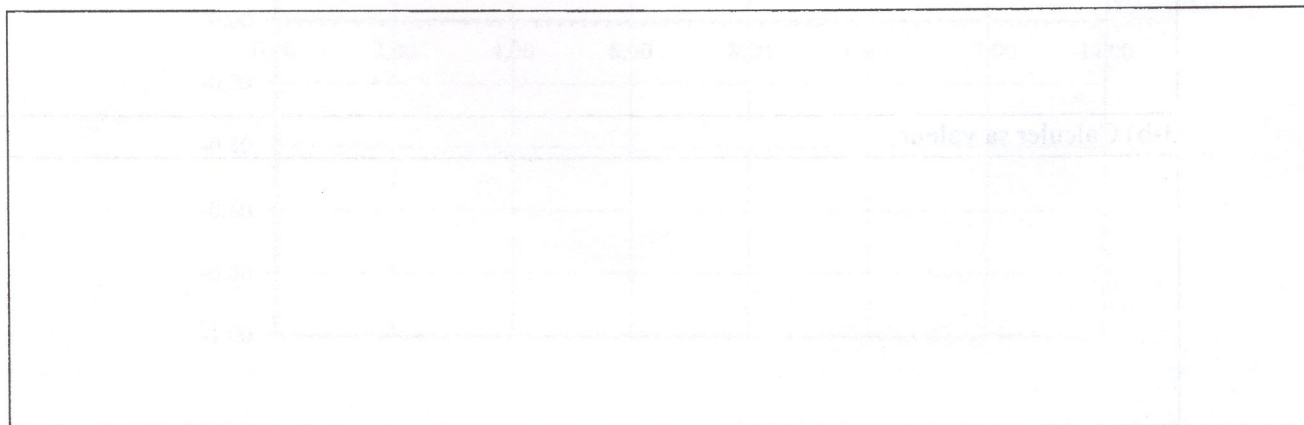


Frontière (2) :

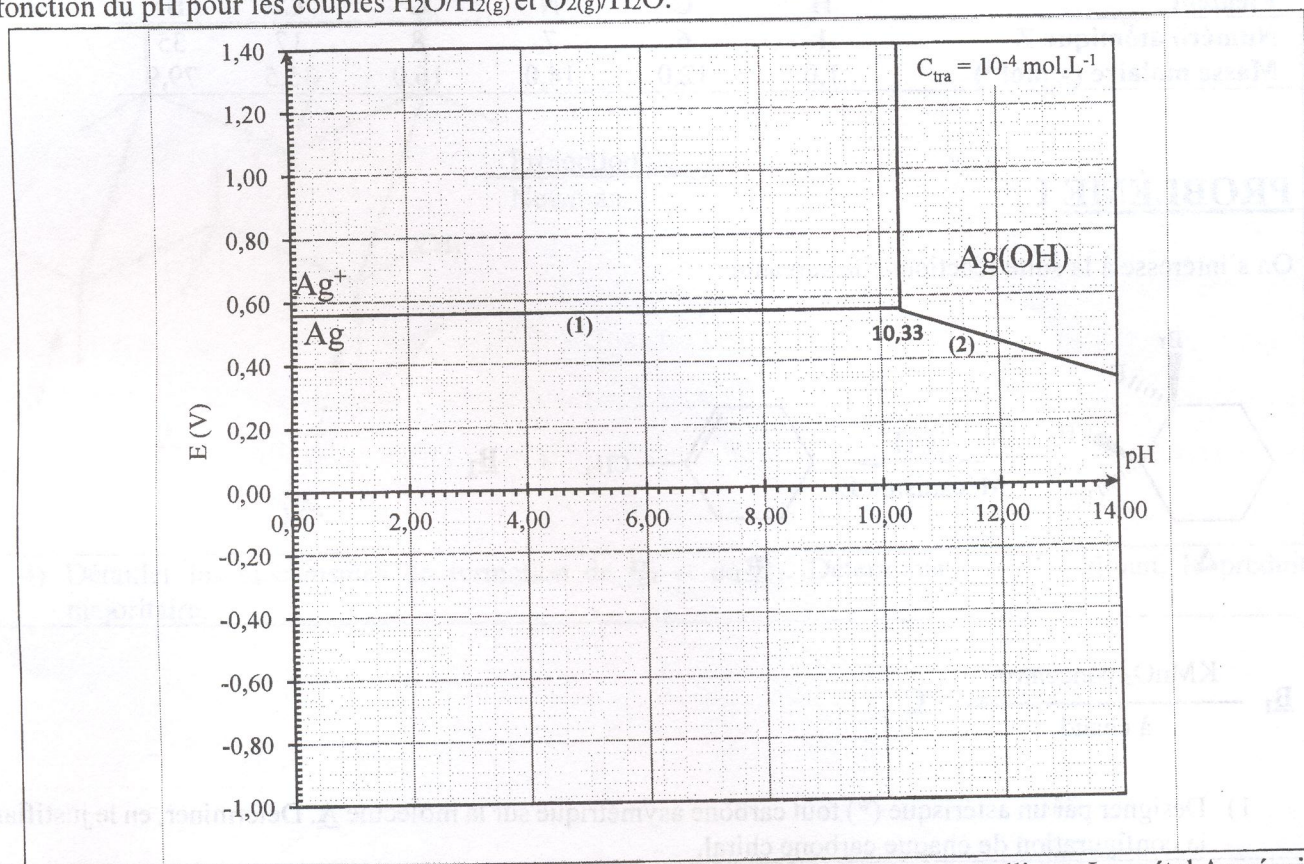
5) Écrire la demi-équation de réduction du dioxygène $O_{2(g)}$ en H_2O et en déduire le potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH et pour $p_{O_2} = 1 \text{ bar}$.



6) Écrire la demi-équation de réduction de H_2O en $H_{2(g)}$ et en déduire le potentiel E_b du couple correspondant en fonction du pH et pour $p_{H_2} = 1 \text{ bar}$.



7) Représenter sur le diagramme ci-dessous, les droites qui donnent les variations des potentiels redox en fonction du pH pour les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$ et $\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$.



8) Dans un cristalliseur rempli d'eau pure, on place un petit morceau d'argent métallique. Le métal Ag réagit-il avec l'eau ? Justifier.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

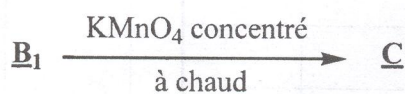
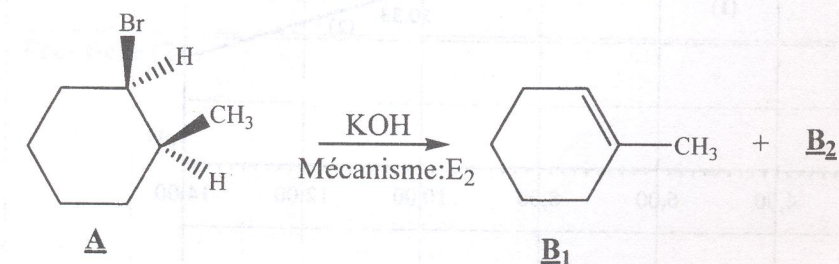
Partie II : Chimie organique

Données :

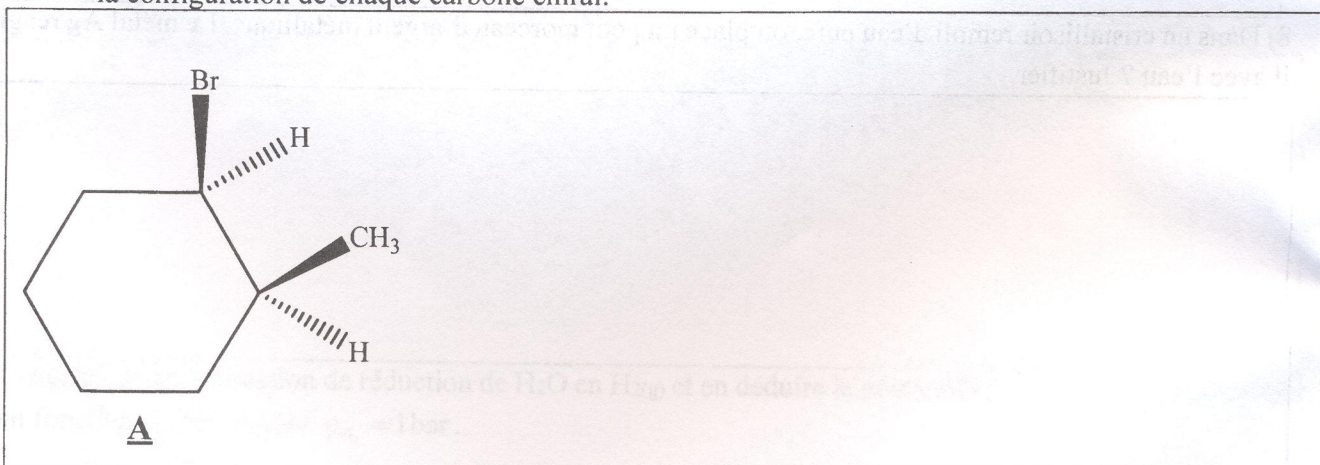
Élément	H	C	N	O	Cl	Br
Numéro atomique Z	1	6	7	8	17	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	79,9

PROBLÈME I

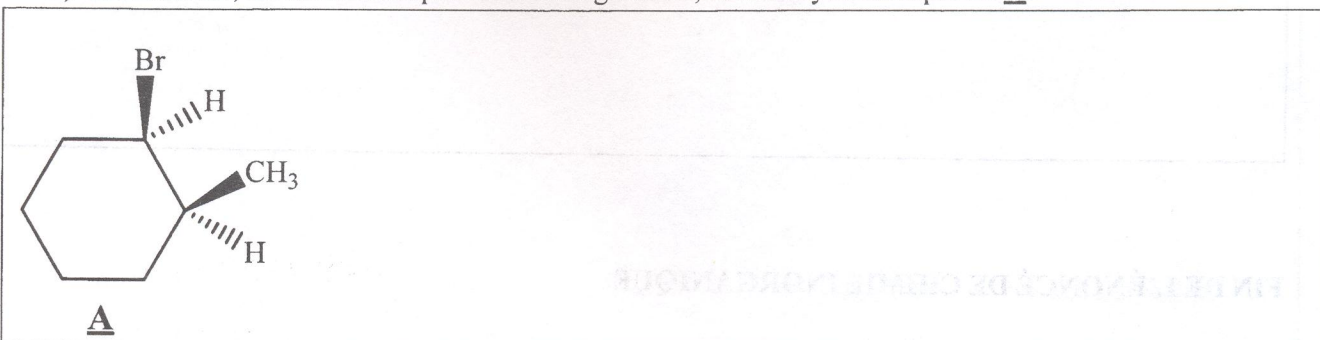
On s'intéresse à la suite réactionnelle suivante :



- 1) Désigner par un astérisque (*) tout carbone asymétrique sur la molécule A. Déterminer, en le justifiant, la configuration de chaque carbone chiral.

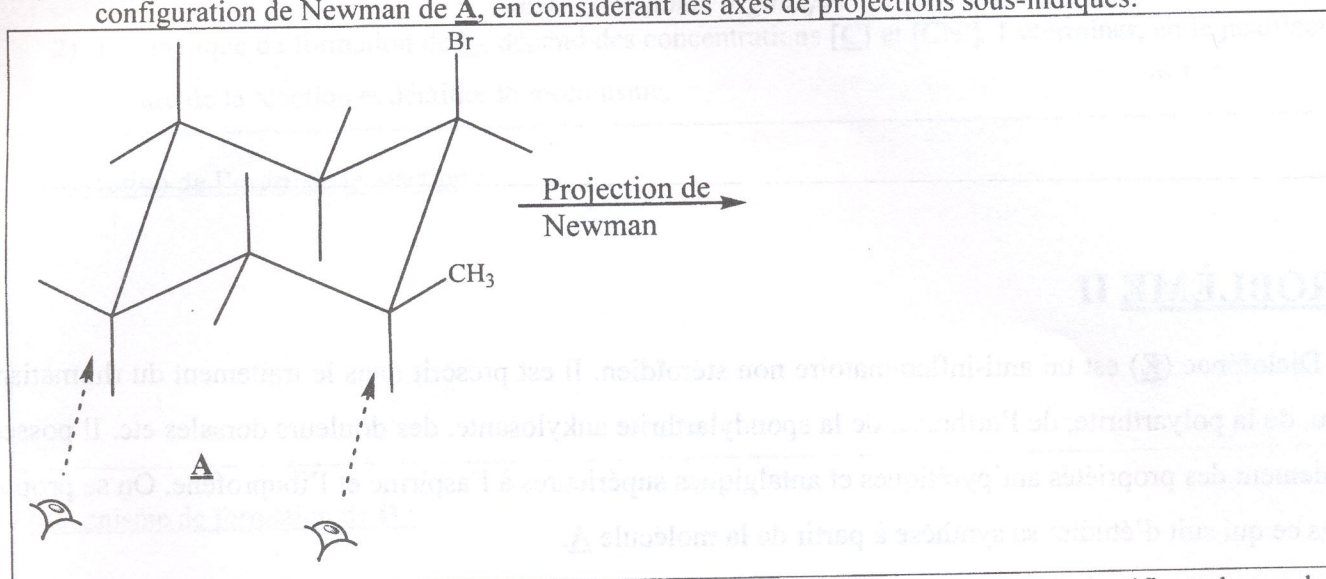


- 2) Déterminer, en tenant compte de la configuration, le nom systématique de A.

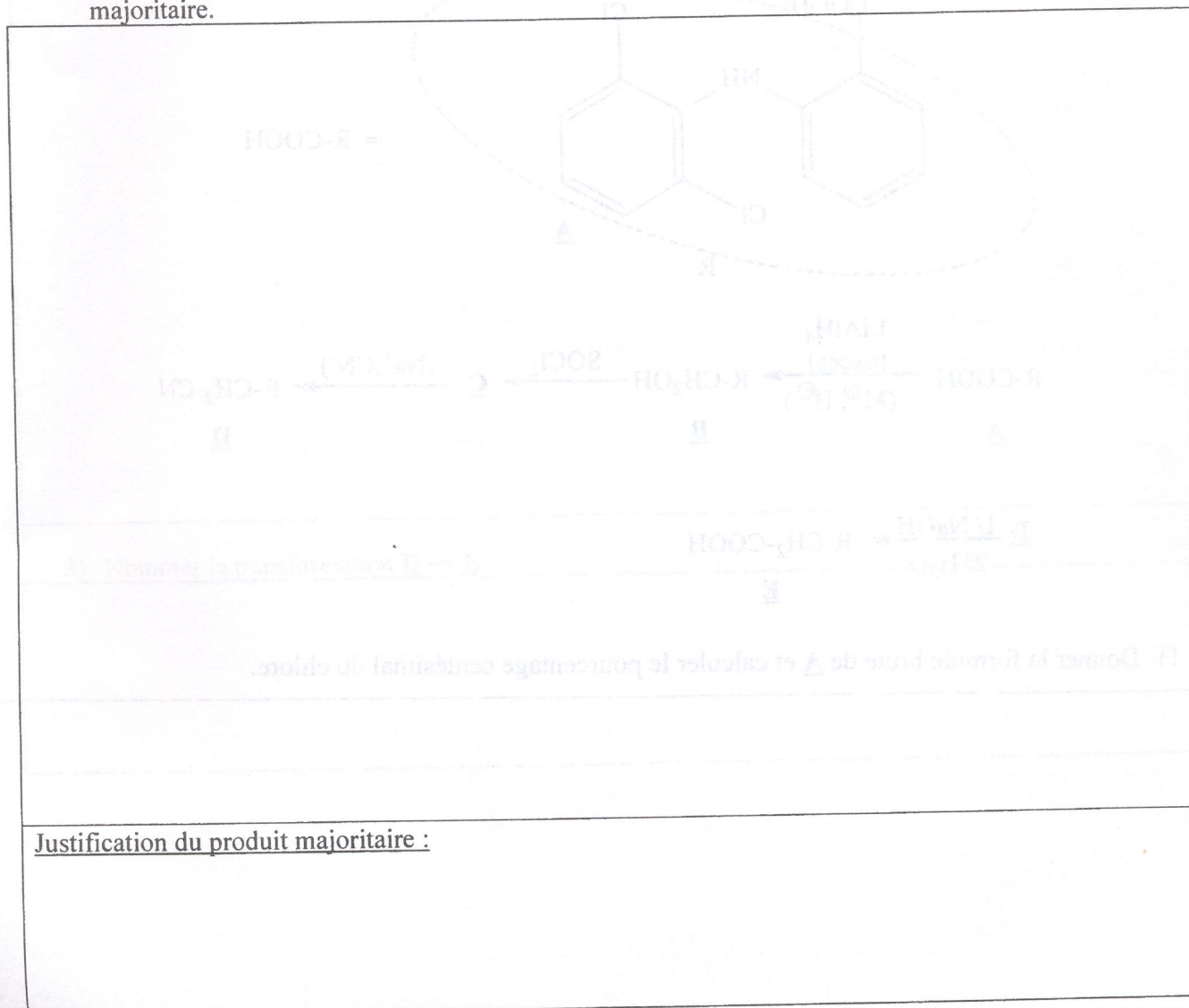


Partie II : Chimie organique

- 3) Compléter les positions H_a (H axial) et H_e (H équatorial) sur le cyclane, puis déterminer la configuration de Newman de **A**, en considérant les axes de projections sous-indiqués.



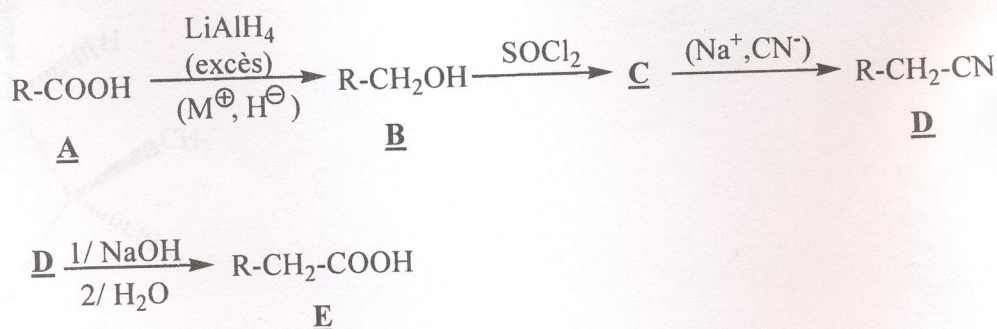
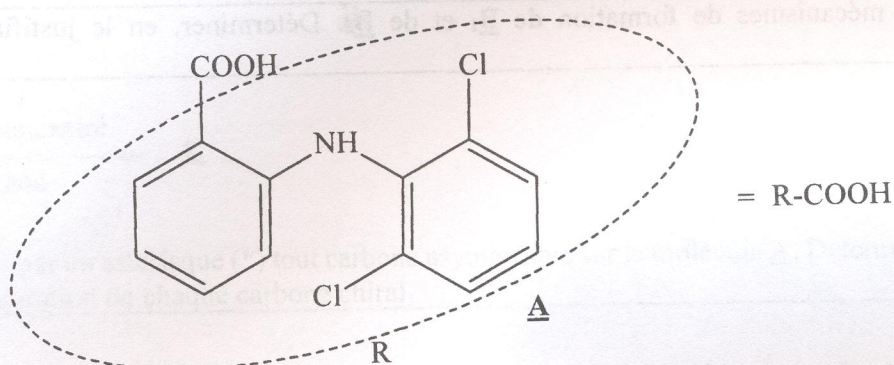
- 4) Détailler les mécanismes de formation de **B₁** et de **B₂**. Déterminer, en le justifiant, le produit majoritaire.



5) Donner la structure de C.

PROBLÈME II

Le Diclofénac (E) est un anti-inflammatoire non stéroïdien. Il est prescrit dans le traitement du rhumatisme aigu, de la polyarthrite, de l'arthrose, de la spondylarthrite ankylosante, des douleurs dorsales etc. Il possède également des propriétés antipyrétiques et antalgiques supérieures à l'aspirine et l'ibuprofène. On se propose dans ce qui suit d'étudier sa synthèse à partir de la molécule A.



1) Donner la formule brute de A et calculer le pourcentage centésimal du chlore.

Partie II : Chimie organique

- 2) La cinétique de formation de **D**, dépend des concentrations $[C]$ et $[CN^-]$. Déterminer, en le justifiant, l'ordre de la réaction et détailler le mécanisme.

Justification de l'ordre de la réaction :

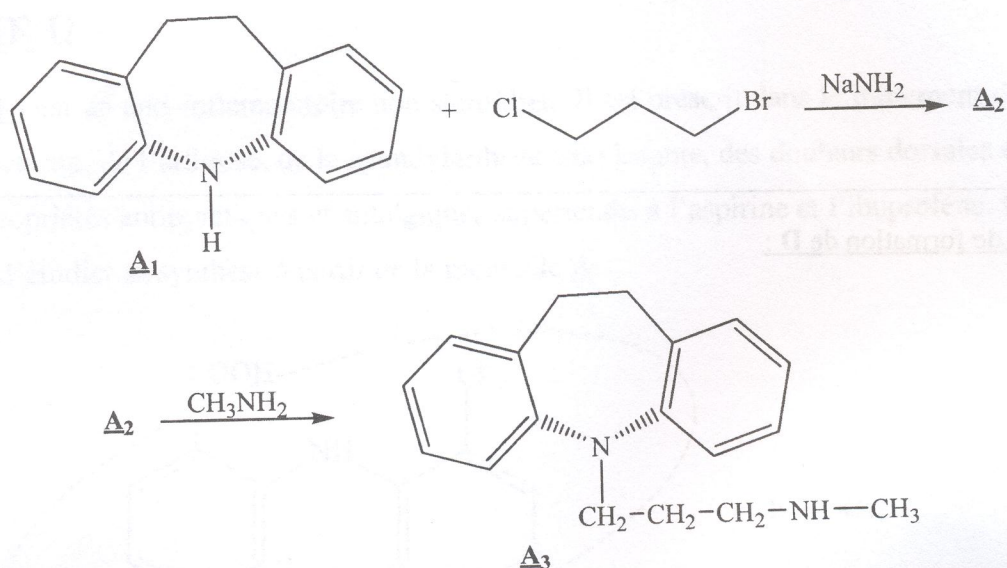
Mécanisme de formation de D :

- 3) Nommer la transformation **D** $\rightarrow$ **E**.

PROBLÈME III

La désipramine (A_3) est un antidépresseur. Elle inhibe la réabsorption de la sérotonine et surtout la noradrénaline de la noradrénaline. On se propose dans ce qui suit de l'étudier.

La synthèse de la désipramine peut se faire de la manière suivante :



1) Écrire les structures électroniques de Cl et Br et déduire celles de Cl^- et Br^- .

Cl :

Cl^- :

Br :

Br^- :

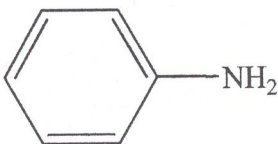
Partie II : Chimie organique

2) Comparer les rayons atomiques des ions Cl^- et Br^- . Justifier.

3) En vous aidant des questions précédentes, comparer le caractère nucléofuge des ions Cl^- et Br^- . Justifier.

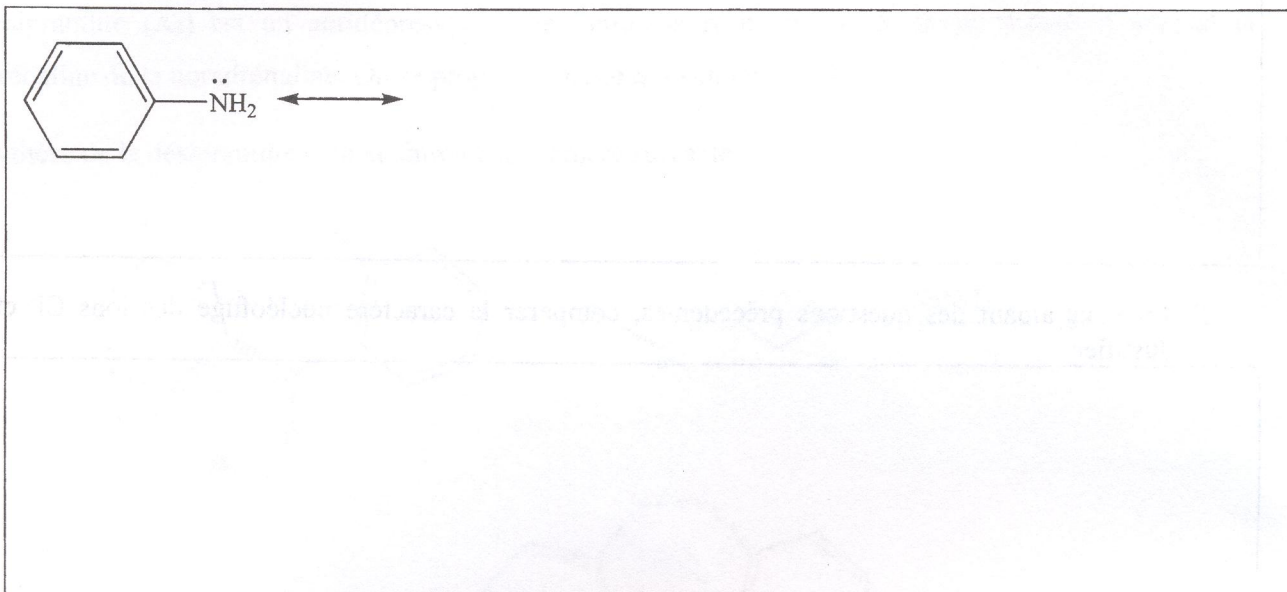
4) Déterminer la structure de A₂.

5) On se propose de déterminer si l'azote de la molécule A₁ est conjugué avec les cycles phényles, pour cela nous avons mesuré à 25°C, les pKa de diverses amines. Les résultats obtenus sont consignés ci-après.

<u>Composé</u>	<u>A₁</u>		$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	$\text{CH}_3\text{-NH-CH}_3$
		<u>(P₁)</u>	<u>(P₂)</u>	<u>(P₃)</u>
pKa	13,17	4,87	10,66	10,73

Partie II : Chimie organique

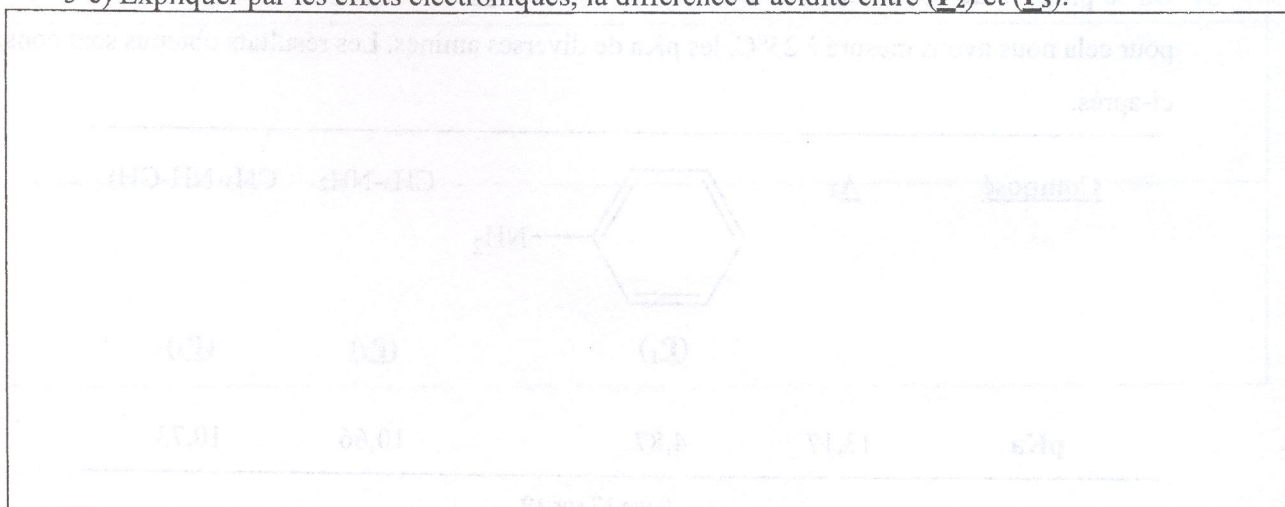
5-a) Écrire les formes limites de l'aniline (**P₁**).



5-b) Expliquer par les effets électroniques (mésomère et/ou inductif), la différence d'acidité entre (**P₁**) et (**P₂**).

Empty space for the explanation of the difference in acidity between P₁ and P₂ based on electronic effects (mesomeric and/or inductive).

5-c) Expliquer par les effets électroniques, la différence d'acidité entre (**P₂**) et (**P₃**).



Partie II : Chimie organique

5-d) La structure de **A₁** a montré que l'azote et les deux cycles phényliques ne se trouvent pas dans le même plan. Dédurre, en se basant sur la valeur du pKa, si l'azote est conjugué avec les cycles phényliques. Justifier.

Zone réservée à la réponse de l'élève.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE