



**Concours Biologie et Géologie**

**Epreuve de Chimie**

Date : Mardi 1 juin 2010	Heure : 8 <sup>h</sup>	Durée : 3 <sup>h</sup>	Nbre de pages : 8	
Partie A.: Chimie inorganique :				
	Problème I	Problème II	Problème III	Problème IV
Barème12/20	1 pt	3,5 pts	3,5 pts	4 pts
Partie B.: Chimie organique :				
	Problème I	Problème II		
Barème 8/20	3,5 pts	4,5 pts		

Cette épreuve comporte 7 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.*



**DEBUT DE L'ENONCE**

**Problème I : Cristallographie**

Le chrome Cr cristallise dans un réseau cubique de paramètre  $a = 2,89 \text{ \AA}$  et de masse volumique  $\rho = 7,18 \text{ g.cm}^{-3}$ .

- 1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.
- 2) Etablir l'expression puis calculer :
  - 2-a) le rayon du chrome.
  - 2-b) la compacité du réseau.

**Données :**

*Masse molaire atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :* Cr = 52.

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

**Problème II : Chimie de coordination**

Les ions  ${}_{24}\text{Cr}^{2+}$  et  ${}_{24}\text{Cr}^{3+}$  forment, en solution aqueuse, des aquacomplexes octaédriques.

- 1) Ecrire la configuration électronique de l'atome de chrome et celles de ses ions bivalent et trivalent dans leurs états fondamentaux.
- 2) Donner la formule chimique ainsi que le nom de chacun des deux aquacomplexes.
- 3) L'aquacomplexe de l'ion  $\text{Cr}^{3+}$  absorbe dans le domaine du jaune ( $550\text{nm} < \lambda < 650\text{nm}$ ) alors que celui du  $\text{Cr}^{2+}$  absorbe dans le domaine de l'orange ( $650\text{nm} < \lambda < 720\text{nm}$ ). Préciser le domaine d'énergie (en  $\text{cm}^{-1}$ ) où se situe la valeur du terme spectrochimique «  $\Delta_o$  » pour chaque complexe.
- 4) Dédurre l'effet du degré d'oxydation de l'atome central sur le terme spectrochimique «  $\Delta_o$  ».
- 5) On mesure des éclatements du champ cristallin :  $\Delta_{o1} = 17400 \text{ cm}^{-1}$  et  $\Delta_{o2} = 13900 \text{ cm}^{-1}$ . Attribuer à chaque aquacomplexe la valeur qui lui correspond.

6) Calculer les énergies de stabilisation du champ cristallin octaédrique des ions  $\text{Cr}^{2+}$  et  $\text{Cr}^{3+}$  en solution aqueuse sachant que l'énergie d'appariement du  $\text{Cr(II)}$  est de  $23500 \text{ cm}^{-1}$ .

7) Calculer le moment magnétique effectif de chaque aquacomplexe.

### Problème III : Thermodynamique

Des mesures effectuées à  $55^\circ\text{C}$  fournissent les pressions partielles de l'éthanol (1) et du benzène (2) dans la phase gaz en équilibre avec une solution liquide pour des compositions, indiquées en fraction molaire,  $x_1$  variables.

Le diagramme de l'annexe 1, donne les variations des pressions de vapeur  $p_1$  et  $p_2$  en fonction de la fraction molaire en phase liquide  $x_1$ .

En utilisant ce diagramme répondre aux questions suivantes:

- 1) Laquelle parmi les courbes (A) et (B) qui représente  $p_1 = f(x_1)$ ?
- 2) Quelles sont les valeurs des pressions de vapeur saturante de (1) et de (2) à  $55^\circ\text{C}$ .
- 3) En supposant que le mélange éthanol-benzène se comporte de manière idéale dans tout le domaine de compositions.

3-a) Exprimer les pressions partielles de (1) et (2) en fonction de  $x_1$ .

3-b) Représenter sur le même diagramme de l'annexe 1,  $p_1 = f(x_1)$  et  $p_2 = f(x_1)$ .

4) Le mélange liquide est-t-il réellement idéal ?

5) Le mélange éthanol-benzène se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ?

6) Discuter l'allure des courbes (A) et (B) aux voisinages de  $x_1 = 0$  et de  $x_1 = 1$  et déterminer les constantes de Henry correspondantes.

7) On se propose d'étudier l'équilibre liquide-vapeur d'un constituant « i » dans un mélange binaire.

7-a) Rappeler l'expression du potentiel chimique  $\mu_i^{\text{gaz}}$  de ce constituant en fonction de son potentiel chimique standard à la température  $T$ , en supposant que la phase gazeuse est parfaite.

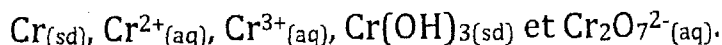
7-b) Rappeler aussi la relation entre le potentiel chimique  $\mu_i^{\text{liq}}$  de ce constituant et son coefficient d'activité  $\gamma_i$  (référence corps pur) dans le cas où le mélange est supposé non idéal.

7-c) Dédurre la relation entre  $p_i$  et  $\gamma_i$ .

8) Calculer les coefficients d'activités  $\gamma_1$  et  $\gamma_2$  de l'éthanol (1) et du benzène (2) pour une composition  $x_1 = 0,55$ .

## Problème IV : Oxydo-réduction-Pile-Produit de solubilité

Le chrome peut exister sous les formes suivantes :



1) Déterminer les degrés d'oxydation du chrome dans ces espèces.

2) Déterminer le potentiel standard du couple  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}$ .

3) Dans une solution, de pH fixé à 1, on introduit les trois formes suivantes :

$\text{Cr}^{3+}$  ( $[\text{Cr}^{3+}] = 10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ ),  $\text{Cr}_{(\text{sd})}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  ( $[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] = 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$ ).

3-a) Donner l'expression puis calculer les potentiels des couples  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

3-b) Ecrire l'équation bilan de la réaction qui peut se produire entre les deux couples  $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}$  et  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}$ .

3-c) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à 25°C.

3-d) Déduire si cette réaction est totale ou limitée, Justifier la réponse.

4) Calculer le pH de début de précipitation de l'hydroxyde  $\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  dans une solution  $10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$  de chlorure de chrome(III) à 25°C.

5) On considère une pile formée par :

- Une électrode de platine est plongée dans une solution de pH fixé à 1 et contenant du bichromate de potassium à une concentration de  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$  et du chlorure de chrome(III) à une concentration de  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ .
- Une lame de chrome plongeant dans une solution  $10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$  de chlorure de chrome(III) de pH = 0.

5-a) Faire un schéma annoté et donner le symbole de cette pile.

5-b) Calculer sa force électromotrice (f.e.m.).

5-c) Calculer la nouvelle valeur de la f.e.m. de la pile, si on ajuste le pH de la solution de chlorure de chrome(III) à 6. Estimer la masse du précipité obtenu si le volume de la solution est de 50 mL.

## Données :

Constante de Faraday :  $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$ .

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

Masse molaire atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $\text{Cr} = 52$ ,  $\text{O} = 16$ ,  $\text{H} = 1,0$ .

## A 298 K:

$E^\circ(\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}) = -0,74 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}) = -0,90 \text{ V}$ ;  $E^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = +1,36 \text{ V}$ .

$(R \times T)/F \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ .

$\text{pK}_s(\text{Cr}(\text{OH})_{3(\text{sd})}) = 30,2$ .

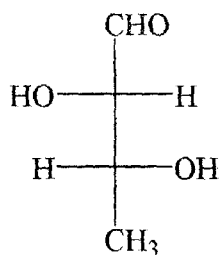
## FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE INORGANIQUE

### PARTIE B: CHIMIE ORGANIQUE

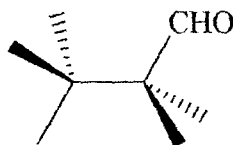
## DEBUT DE L'ENONCE

### Problème I :

I.A) On donne en représentation de Fisher la molécule **M** :



I.A.1) Représenter la molécule **M** selon la représentation de Cram en complétant le modèle suivant :



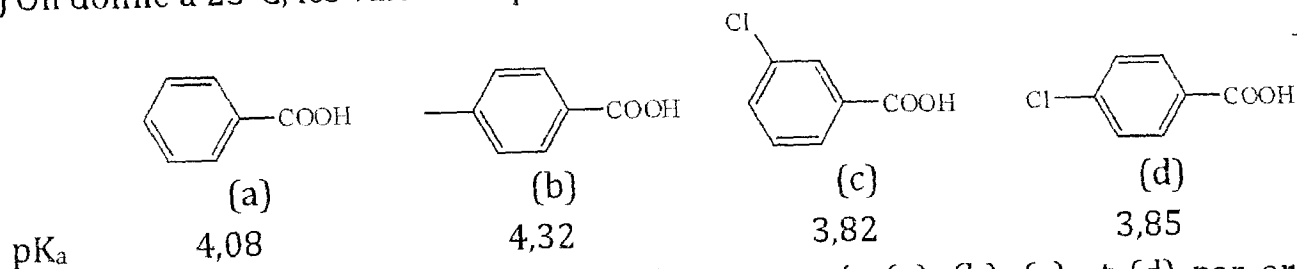
I.A.2) Classer les substituants de chaque carbone asymétrique selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. En déduire leurs configurations R ou S.

I.A.3) **M** est-elle chirale ? Justifier.

I.A.4) Donner, conformément aux règles de l'IUPAC, le nom du composé **M** en tenant compte de la stéréochimie.

I.A.5) Quelle est la différence entre une conformation et une configuration ?

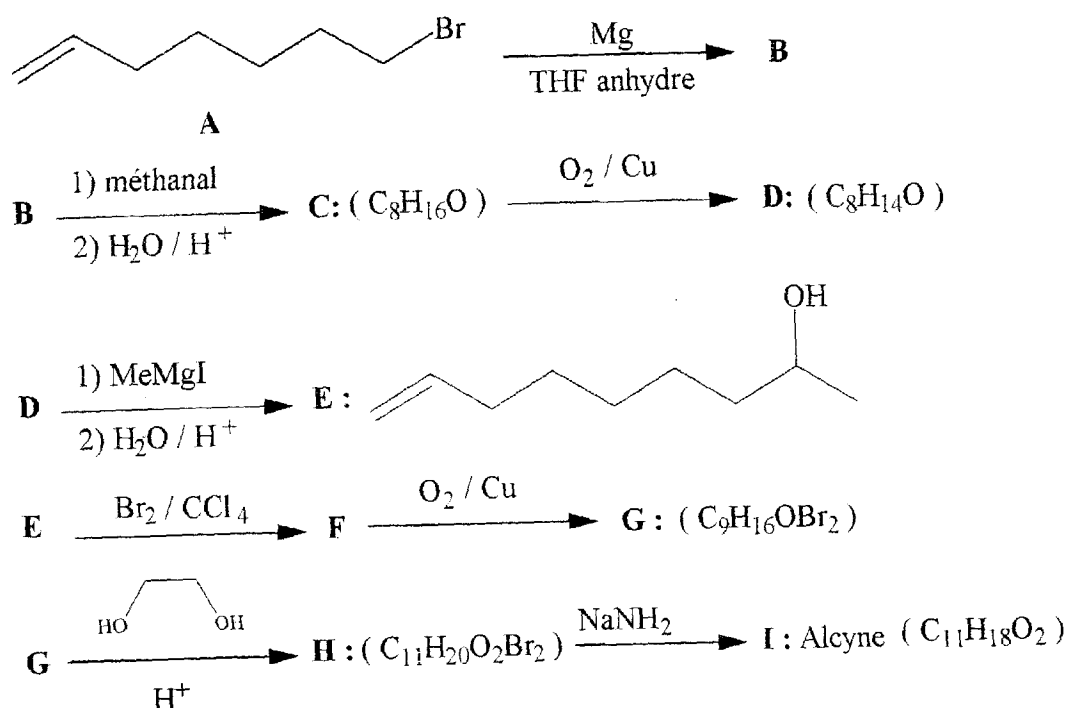
- I.A.6) Représenter **M** selon la projection de Newman, sachant que l'observation est réalisée selon l'axe et le sens de la liaison  $C_2 \rightarrow C_3$ .
- I.A.7) Déterminer la conformation la plus stable. Justifier votre réponse.
- I.A.8) Le composé **M** a été obtenu à partir d'un alcène **N** après traitement à froid par une solution diluée de  $KMnO_4$ . Donner la structure de **N** en précisant sa stéréochimie.
- I.B) On donne à 25°C, les valeurs expérimentales de  $pK_a$  de la série suivante :



- I.B.1) A l'aide des valeurs de  $pK_a$ , classer les composés (a), (b), (c) et (d) par ordre d'acidité décroissant.
- I.B.2) Interpréter, au moyen des effets électroniques, la différence d'acidité constatée pour la série (a), (b), (c) et (d).

## Problème II :

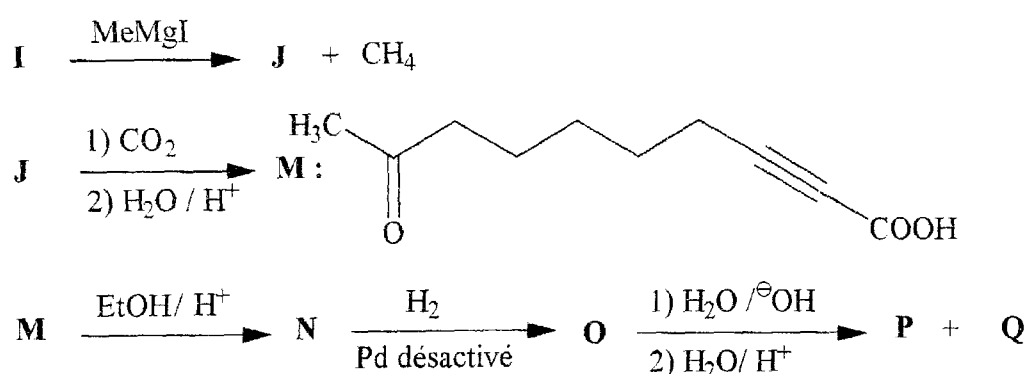
On se propose d'étudier la synthèse de l'acide (Z)-9-oxodéc-2-énoïque noté **P**.  
On donne la séquence réactionnelle ci-dessous :



- II.1) Donner le nom du composé **A** selon la nomenclature internationale.
- II.2) Donner la structure du composé **B**.
- II.3) Donner la réaction secondaire qu'on pourrait avoir si le milieu n'était pas anhydre lors de la réaction  $A \rightarrow B$ .
- II.4) Présenter le mécanisme de formation du composé **C**.

- II.5) Le traitement de **D** par la liqueur de Fehling en milieu basique, donne un précipité rouge. Représenter la structure plane de **D**.
- II.6) En se basant sur le mécanisme réactionnel, préciser l'activité optique du produit de la réaction **D**→**E**.
- II.7) Donner les structures de **F** et **G**.
- II.8) Détailler le mécanisme réactionnel de l'étape **E**→**F**.
- II.9) Le traitement de **G** par l'éthylèneglycol en présence d'une quantité catalytique d'acide permet la protection de la fonction carbonyle. Représenter la structure de **H**.
- II.10) On traite **H** par l'amidure de sodium ( $\text{NaNH}_2$ ). Représenter la structure du produit **I** obtenu.

A partir de l'alcyne **I** on réalise la suite réactionnelle suivante :



- II.11) Donner la structure des molécules **J**, **N**, **O** et **Q**.
- II.12) Donner brièvement le mécanisme de l'étape **N**→**O**.
- II.13) Interpréter la réaction **O**→**P**.

**On donne :**

Numéro atomique : H (Z=1) ; C (Z=6) ; O (Z=8) ; Br (Z=35).

**FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE ORGANIQUE**

**FIN DE L'EPREUVE**