

Instructions



- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - La première partie (chimie inorganique) comporte 7 pages (p1-p7).
 - La deuxième partie (chimie organique) comporte 8 pages (p8-p15).
- 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.

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	1,75 pt
Problème II	1,50 pt
Problème III	2,25 pts
Problème IV	4,50 pts

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

Masses molaires atomiques (en g.mol^{-1}) de l'argent $M_{\text{Ag}} = 108$; l'azote $M_{\text{N}} = 14$ et l'hydrogène $M_{\text{H}} = 1$.

Masse molaire (en g.mol^{-1}) du nitrate d'argent $\text{AgNO}_3 = 170$.

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

À la température $T = 298 \text{ K}$,

Constante de la réaction de complexation : $\text{Ag}^+ + 2 \text{NH}_3 \rightleftharpoons \text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+ \quad \beta_2 = 10^{7,4}$

Produit de solubilité du chlorure d'argent : $K_s = 10^{-10}$

Potentiel standard d'oxydoréduction du couple $\text{Ag}^+ / \text{Ag}(\text{s})$: $E^\circ = 0,80 \text{ V}$.

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

Grandeurs thermodynamiques :

Constituant	Enthalpie standard de formation (kJ.mol^{-1})	Entropie standard ($\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$)
$\text{Ag}(\text{s})$	0	42,56
$\text{O}_2(\text{g})$	0	205,30
$\text{Ag}_2\text{O}(\text{s})$	- 31,05	121,37

Problème I : atomistique

L'argent naturel est constitué de deux isotopes : 51,83 % de $^{107}_{47}\text{Ag}$ et 48,17 % de $^{109}_{47}\text{Ag}$.

1) Par quoi se différencient les isotopes d'un élément donné ?

Deux isotopes se différencient par le nombre de neutrons contenus dans leurs noyaux. ← 0,5

2) Indiquer la composition de chacun des isotopes de l'argent.

$^{107}_{47}\text{Ag}$: 47 protons, 47 électrons et 60 neutrons. ← 0,5

$^{109}_{47}\text{Ag}$: 47 protons, 47 électrons et 62 neutrons. ← 0,5

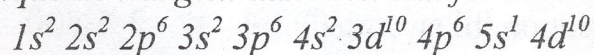
3) Donner l'expression puis calculer la masse molaire de l'argent naturel.

$$100 M_{\text{Ag}} = 51,83 \times 107 + 48,17 \times 109$$

D'où :

$$M_{\text{Ag}} = 107,96 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} \leftarrow 1,0$$

La configuration électronique de l'argent dans son état fondamental est :



4) Donner la composition de l'ion $^{107}\text{Ag}^+$.

$^{107}\text{Ag}^+$: 47 protons, 46 électrons et 60 neutrons. ← 0,5

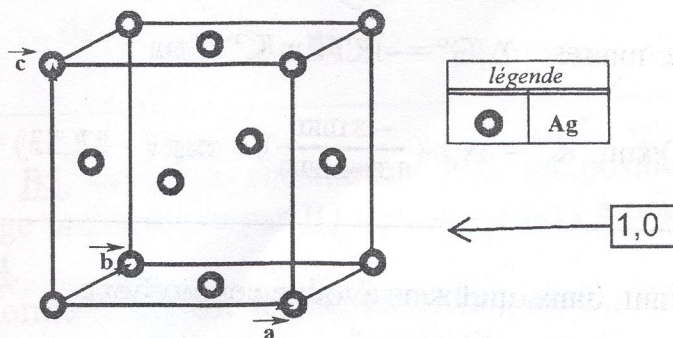
5) Etablir la configuration électronique de l'ion $^{107}\text{Ag}^+$.

$^{107}\text{Ag}^+ : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 4d^{10}$ ← 0,5

Problème II : cristallographie.

À l'état solide, l'argent cristallise dans une structure cubique à faces centrées.

1) Faire le schéma de la maille de l'argent avec son contenu.



2) Donner l'expression puis calculer la compacité de cette structure sachant que le rayon atomique de l'argent est égal à 1,44 Å.

$$\text{Compacité} = \frac{\text{volume des atomes contenus dans une maille}}{\text{volume de la maille}} \quad \leftarrow 0,5$$

Dans une maille il y a 4 atomes : $(8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2})$ d'où : $\leftarrow 0,5$

$$\text{Volume des atomes} = 4 \times (\frac{4}{3} \pi r^3) \text{ et volume de la maille} = a^3 = (2\sqrt{2}r)^3 \quad \leftarrow 0,25$$

$$\text{Soit : Compacité} = 0,74 \quad \leftarrow 0,5$$

Problème III : 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 : $\text{Ag}_2\text{O}(\text{s}) \rightleftharpoons 2\text{Ag}(\text{s}) + \frac{1}{2}\text{O}_2(\text{g})$

1) Donner l'expression puis calculer à 298 K :

1-a) l'enthalpie standard, l'entropie standard et l'enthalpie libre standard de cette réaction.

$$\Delta_r G^\circ = \sum \nu_p \Delta_f G^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_r \Delta_f G^\circ(\text{réactifs}) = -\Delta_f G^\circ(\text{Ag}_2\text{O}) = +31,05 \text{ kJ} \quad \leftarrow 0,5$$

$$\Delta_r S^\circ = \sum \nu_p S^\circ(\text{produits}) - \sum \nu_r S^\circ(\text{réactifs}) = 2 S^\circ(\text{Ag}) + \frac{1}{2} S^\circ(\text{O}_2) - S^\circ(\text{Ag}_2\text{O})$$

$$= 2 \times 42,56 + \frac{1}{2} \times 205,30 - 121,37 = +66,40 \text{ JK}^{-1} \quad \leftarrow 0,5$$

$$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ ; \text{ d'où :} \quad \leftarrow 0,5$$

$$\Delta_r H^\circ = \Delta_r G^\circ + T \Delta_r S^\circ = 31,05 + 298 \times 66,4 \times 10^{-3} = 50,84 \text{ kJ} \quad \leftarrow 0,5$$

1-b) la constante d'équilibre K°_{298} .

La loi d'action de masses : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln K^\circ$ d'où :

$$K^\circ = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^\circ}{RT}\right) \text{ soit : } K^\circ = \exp\left(\frac{-31050}{8,314 \times 298}\right) = \exp(-12,53) = 3,6 \cdot 10^{-6} \quad \leftarrow 1,0$$

2) Indiquer, en le justifiant, dans quel sens évolue cet équilibre :

2-a) Lorsque la température diminue ?

La réaction est endothermique ($\Delta_r H^\circ > 0$) ; donc lorsque la température diminue, le système évolue dans le sens (2) soit dans le sens de droite vers la gauche. $\leftarrow 0,5$

2-b) Lorsque la pression augmente ?

Lorsque la pression augmente le système évolue dans le sens de diminution de nombre de moles de gaz ; soit dans le sens de droite vers la gauche. ←

0,5

2-c) Lorsqu'on ajoute une petite quantité de dioxygène à volume constant ?

Lorsqu'on ajoute du dioxygène à volume constant, le système évolue dans le sens de consommation du dioxygène soit le sens de droite vers la gauche. ←

0,5

2-d) Lorsqu'on ajoute une petite quantité d'oxyde de diargent ?

L'oxyde Ag_2O n'est pas un facteur de l'équilibre, donc l'ajout de ce réactif ne provoque aucune évolution. ←

0,5

Problème IV : oxydoréduction, complexation et précipitation.

On constitue une pile en prenant :

- À gauche, un bécher **A** où on introduit 100 cm^3 d'une solution saturée en chlorure d'argent AgCl puis on y plonge une électrode d'argent.
- 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 de potassium KNO_3 .
- On mesure la force électromotrice (fem) de la pile à l'aide d'un millivoltmètre.

1)

1-a) Qu'appelle-t-on solution saturée ?

Une solution est dite saturée si elle a atteint la concentration maximale. Elle devient ainsi incapable de dissoudre encore plus de soluté. ←

0,5

1-b) Donner l'expression puis calculer la concentration des ions Ag^+ dans le bécher A.

Le produit de solubilité du chlorure d'argent est :

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = 10^{-10}$$

or : $[\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-]$

d'où : $[\text{Ag}^+]_A = \sqrt{K_s} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$. ←

0,5

1-c) Décrire brièvement le mode opératoire pour préparer un litre de la solution introduite dans le bécher **B** à partir de nitrate d'argent solide et d'eau distillée.

Pour préparer un litre de cette solution, il faut prendre 0,1 mole de nitrate d'argent AgNO_3 solide, soit 17 g qu'on introduit dans une fiole jaugée de 1 litre et on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1,0

1-d) Décrire brièvement le mode opératoire pour préparer un litre de la solution introduite dans le bécher **B** à partir d'une solution de nitrate d'argent à $0,5 \text{ mol. L}^{-1}$ et d'eau distillée.

Pour cette préparation, il faut prélever de la solution mère (à $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$) le volume V tel que la quantité de AgNO_3 qu'il contient soit égale à 0,1 mole, soit $V = 0,2$ litre que l'on introduit dans une fiole jaugée de 1 litre puis on complète à l'eau distillée jusqu'au trait de jauge.

1,0

1-e) Définir, puis calculer la *fem* ε_1 de la pile.

$$\varepsilon_1 = E_{\text{droite}} - E_{\text{gauche}} = E_B - E_A$$

$$E_A = E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_A$$

$$E_B = E^\circ (\text{Ag}^+/\text{Ag}) + 0,06 \log [\text{Ag}^+]_B$$

$$\varepsilon_1 = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_B}{[\text{Ag}^+]_A} = 0,06 \log \frac{0,1}{0,00001} = 0,06 \log 10^{+4} = + 0,24 \text{ volt.}$$

1,0

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

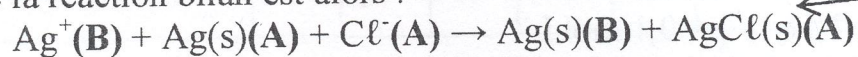
$E_B > E_A$ donc B est le pôle positif et A le pôle négatif. 0,5

Le courant circule (dans le circuit externe) de B vers A donc les électrons circulent de A vers B. 0,5

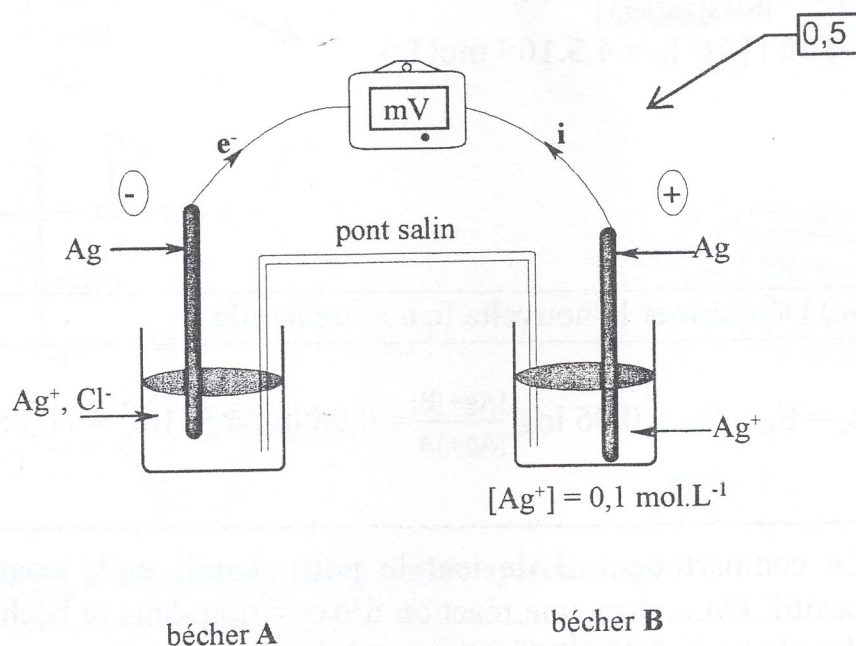
Le compartiment B est le siège de la réduction : $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag(s)}$.

Le compartiment A est le siège de l'oxydation : $\text{Ag(s)} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl(s)}$.

L'équation de la réaction bilan est alors :



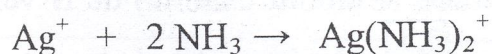
1-g) Schématiser la pile.



2) On considère la pile étudiée ci-dessus. On garde le bécher A tel que décrit précédemment. Dans le bécher B, On dissout sans variation de volume, une masse de 0,5 g d'ammoniac NH_3 (g).

2-a) Écrire l'équation-bilan de la réaction qui se produit dans le bécher B, après l'ajout de l'ammoniac.

On a la réaction de complexation de Ag^+ par l'ammoniac selon la réaction :



1,0

La constante de cet équilibre étant égale à $10^{+7,4}$ donc la réaction peut être considérée comme totale, d'où à l'équilibre :

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+] = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = [\text{NH}_3]_0 - 2 [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$$

$$[\text{NH}_3]_0 = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV} = \frac{0,5}{17 \times 0,1} = 0,294 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = 0,094 \text{ mol.L}^{-1}$$

2-b) Donner l'expression puis calculer la concentration de Ag^+ dans le bécher B après l'ajout de l'ammoniac.

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]}{[\text{NH}_3]^2 [\text{Ag}^+]} = 10^{+7,4}$$

$$\text{d'où : } [\text{Ag}^+]_B = 4,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$$

1,0

2-c) Déterminer la nouvelle fem ε_2 de la pile.

$$\varepsilon_2 = E_B - E_A = 0,06 \log \frac{[\text{Ag}^+]_B}{[\text{Ag}^+]_A} = 0,06 \log 4,5 \cdot 10^{-2} = -0,08 \text{ volt.}$$

0,5

Le compartiment B devient le pôle négatif et le compartiment A le pôle positif. On a alors une réaction d'oxydation dans le bécher B et une réduction dans le bécher A ; soit la réaction bilan :



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

PARTIE II : CHIMIE ORGANIQUE

Barème

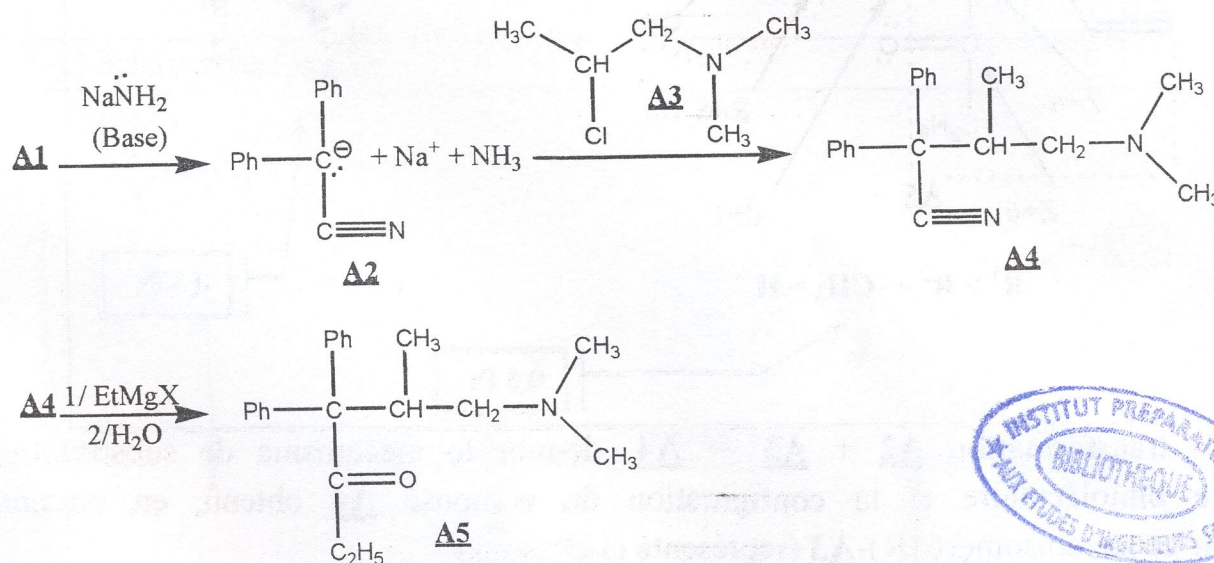
Problème I	2,5 pts
Problème II	4,0 pts
Problème III	3,5 pts

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

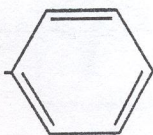
Elément	H	C	N	O	Mg	Cl	Hg
Numéro atomique (Z)	1	6	7	8	12	17	80

Problème I : nomenclature, stéréochimie et effets électroniques.

La méthadone (**A5**) est un puissant analgésique, qui est également utilisé comme substitut lors de la désintoxication à l'héroïne. Une méthode de synthèse est proposée comme suit :



Remarque: $\text{Ph} = \text{C}_6\text{H}_5 =$



1) Donner la structure de **A1** ainsi que sa nomenclature systématique.

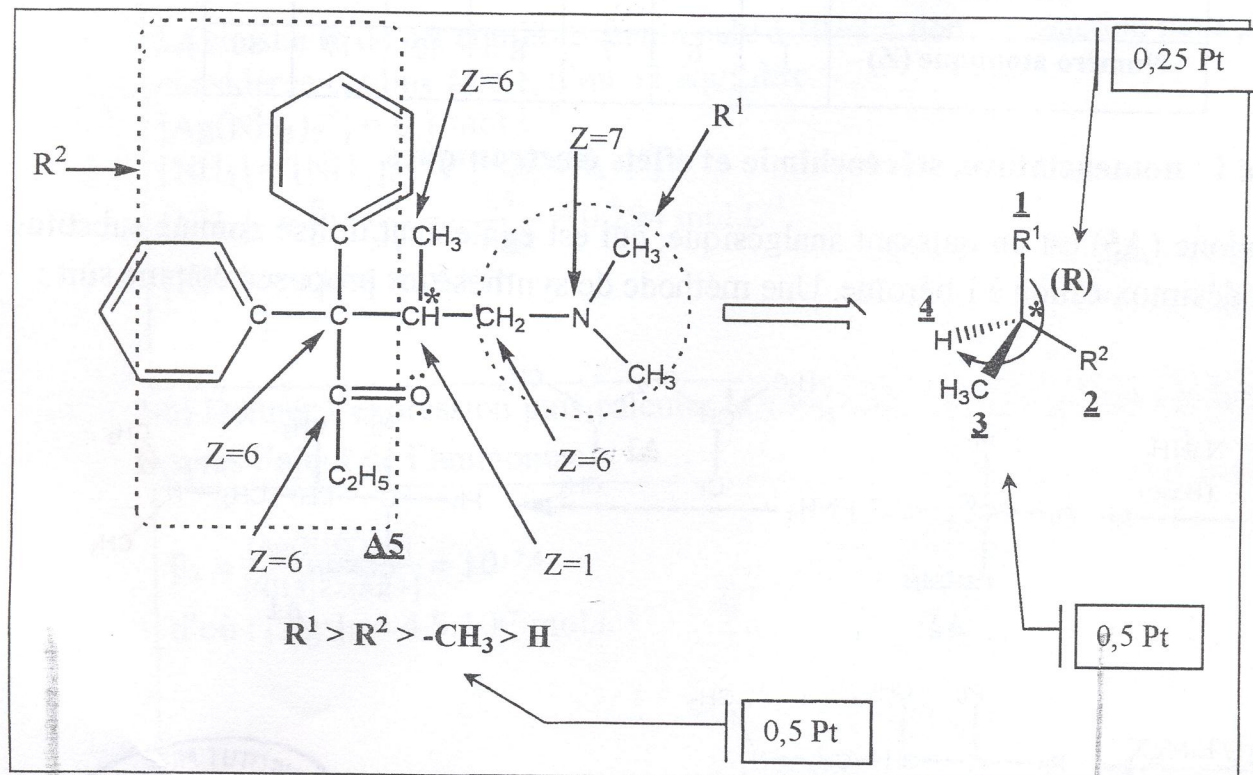
Structure	Nomenclature
<div>0,5 Pt</div> $\text{Ph}-\text{C}(\text{Ph})\text{C}\equiv\text{N} \quad \text{A1}$	<div> $\begin{array}{c} \text{Ph} \\ \\ \text{Ph}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{C}\equiv\text{N} \end{array} \quad \text{A1}$ <p>fonction principale: nitrile</p> <p>chaîne principale à 2 C</p> <p>Nom : 2,2-diphényléthannitrile</p> <div>0,5 Pt</div> </div>

- 2) En se basant sur les formes mésomères, sans les écrire, discuter de la stabilité de l'anion **A2**.

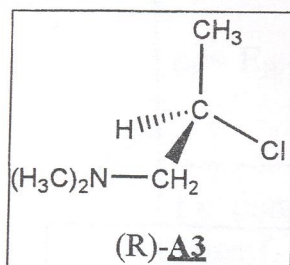
L'anion **A2** est conjugué avec deux groupes phényles et un groupe nitrile, il est donc bien stabilisé.

0,5 Pt

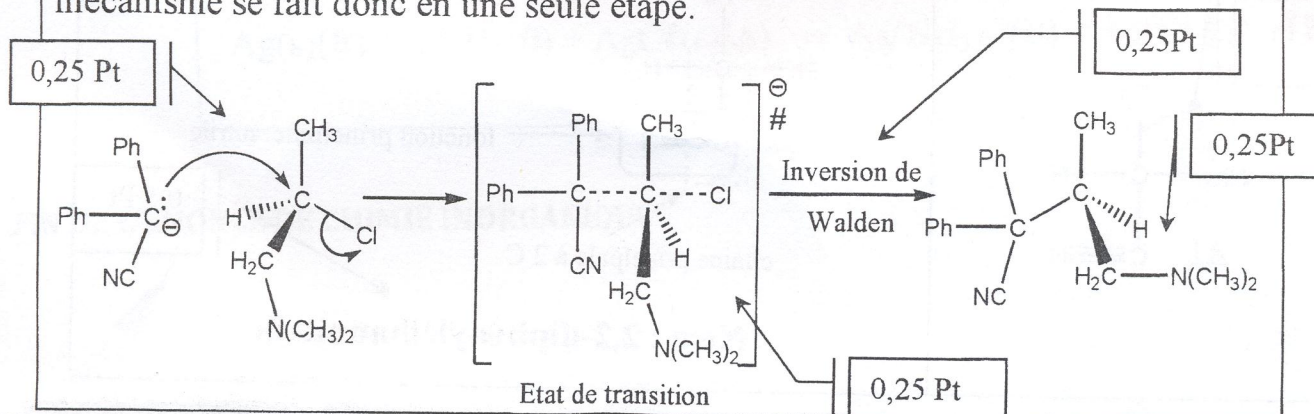
- 3) Représenter, selon Cram, la structure de la (R)-méthadone. Justifier.

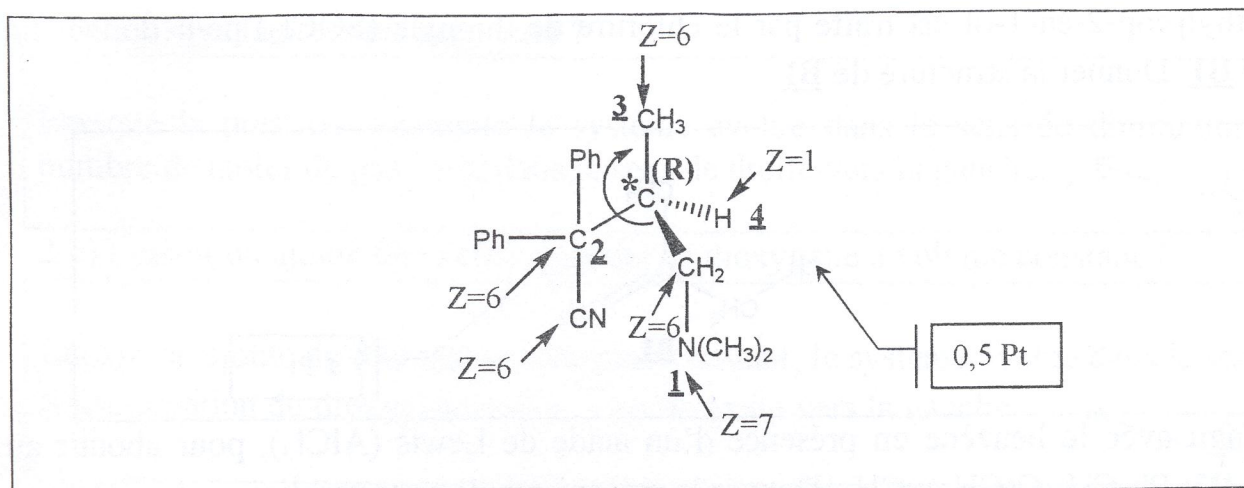


- 4) Pour la transformation **A2** + **A3** → **A4**, donner le mécanisme de substitution nucléophile bimoléculaire et la configuration du composé **A4** obtenu, en partant uniquement du stéréoisomère (R)-**A3** (représenté ci-dessous).



La transformation **A2** + **A3** → **A4** est une nucléophile bimoléculaire SN_2 , le mécanisme se fait donc en une seule étape.





- 5) Déduire, en le justifiant, la st reoisom rie de A3 permettant l'obtention de la (R)-méthadone ((R)-A5).

Pour obtenir la (R)-méthadone, il faut partir du (R)-A3, car la réaction A2 + A3 → A4 conserve la configuration du carbone asymétrique et la transformation A4 → A5 ne comporte pas de changement de chiralité du C*.

0,5 Pt

- 6) La R(-)-méthadone est la principale responsable de l'activité thérapeutique. Que veut-dire le signe (-) dans le nom R(-)-méthadone?

Le signe (-) veut dire lévogyre, c'est-à-dire il fait dévier la lumière à gauche de l'observateur.

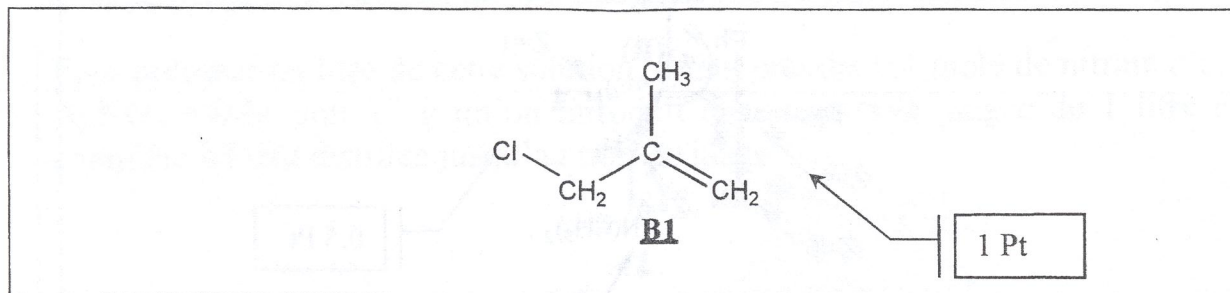
0,25 Pt

Problème II : substitution électrophile, stratégie de synthèse

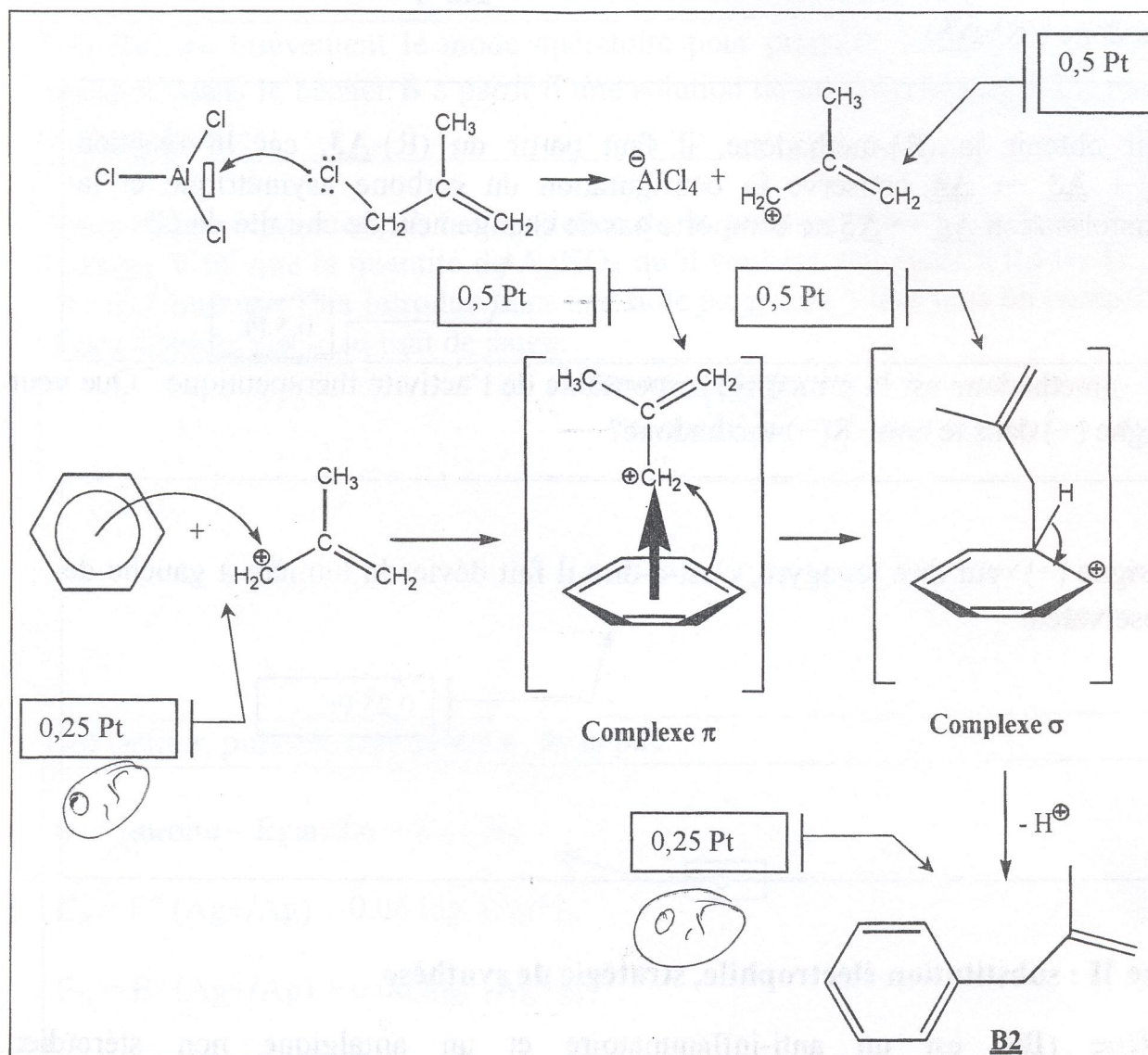
L'ibuprofène (B8) est un anti-inflammatoire et un antalgique non stéroïdien, essentiellement indiqué pour des traitements de courte durée. On se propose d'étudier sa synthèse.

- 1) Dans la première étape de cette synthèse, on prépare les réactifs de base et on procède à une substitution électrophile.

Le 2-méthylprop-2-én-1-ol est traité par le chlorure de thionyle (SOCl_2) pour donner un composé **B1**. Donner la structure de **B1**.



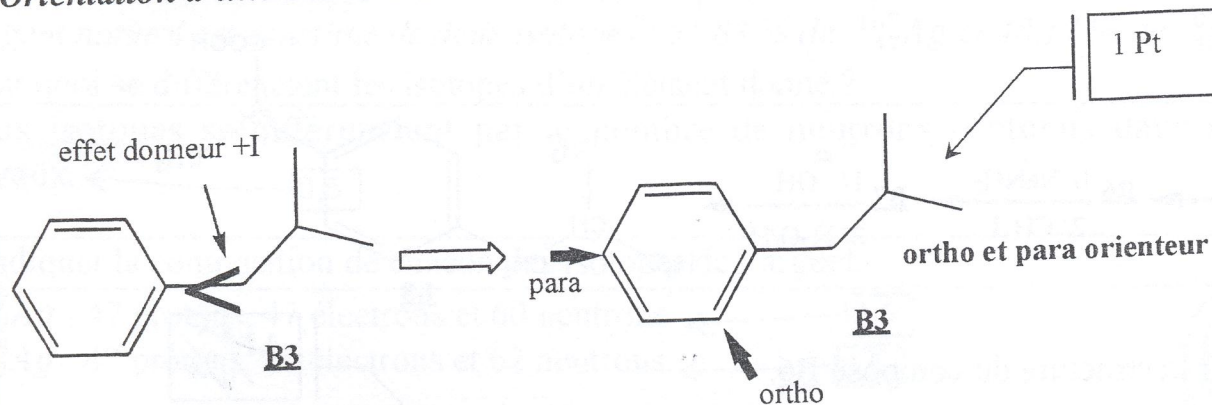
2) **B1** réagit avec le benzène en présence d'un acide de Lewis (AlCl_3), pour aboutir au composé **B2**: $\text{Ph-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$. Donner le mécanisme de cette réaction.



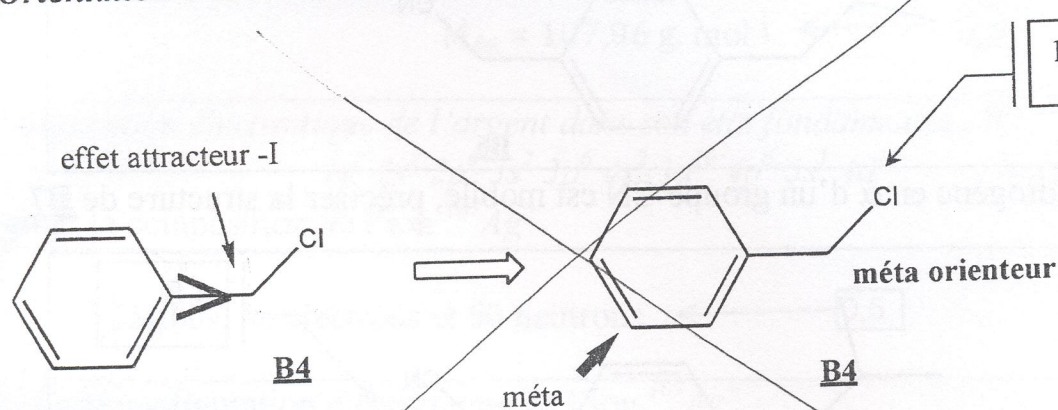
3) L'hydrogénation catalytique de **B2** conduit à **B3** : $\text{Ph-CH}_2\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$.

Sachant que le méthanal peut réagir avec le benzène en présence de HCl et ZnCl_2 pour donner le composé **B4** de structure $\text{Ph-CH}_2\text{Cl}$, rappeler, en utilisant les règles d'Holleman (sans les démontrer), l'orientation d'une deuxième substitution électrophile sur chacun des composés **B3** et **B4**. Justifier.

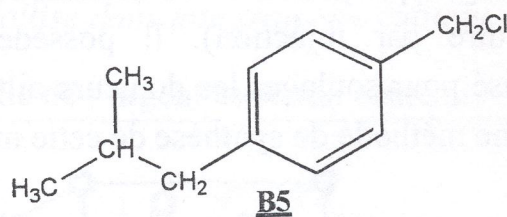
Orientation d'une deuxième substitution électrophile à partir de **B3** :



Orientation d'une deuxième substitution électrophile à partir de **B4** :



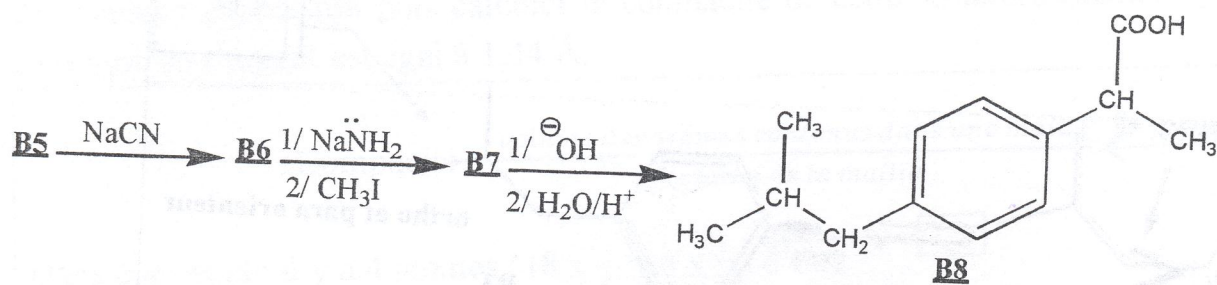
4) Dédurre, lequel parmi les composés **B3** ou **B4**, doit être préparé en premier, pour obtenir le composé **B5** suivant :



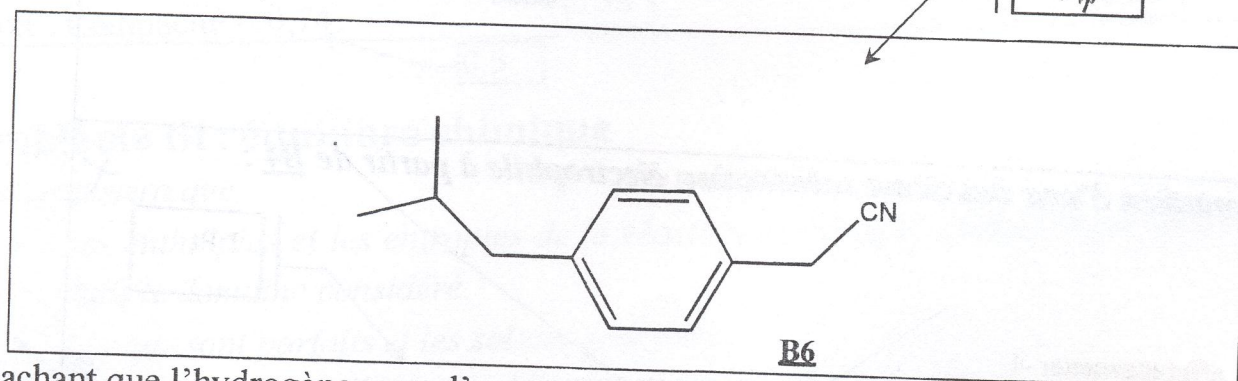
Dans le composé **B5**, les deux substituants sont en position para, ce qui implique un passage préliminaire par **B3** (qui est le seul à pouvoir orienter en para) et non par **B4**.

Remarque : La forme ortho est ici minoritaire à cause de l'encombrement stérique.

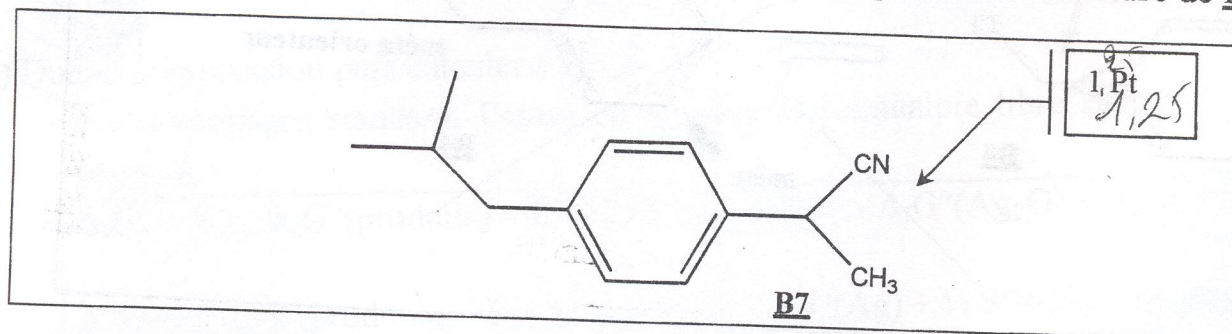
5) On procède ensuite par la série suivante de réactions:



6) Indiquer la structure du composé **B6**.

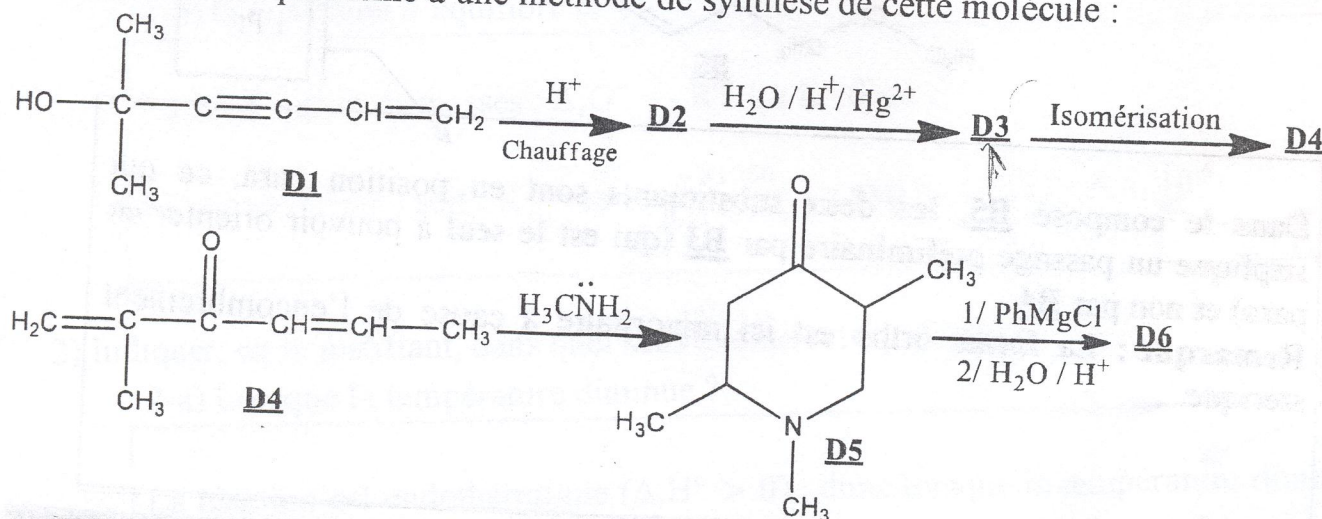


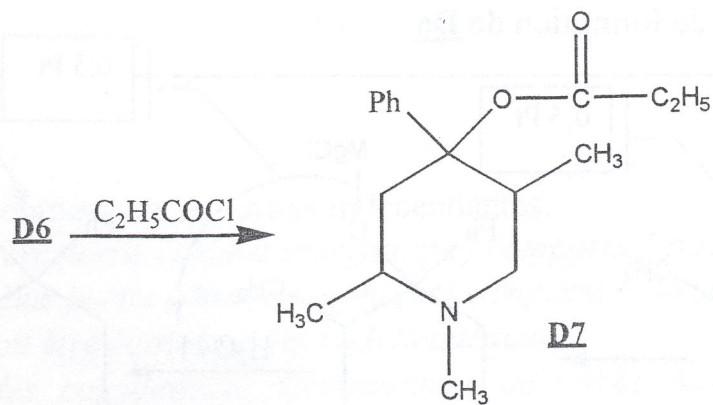
7) Sachant que l'hydrogène en α d'un groupe CN est mobile, préciser la structure de **B7**.



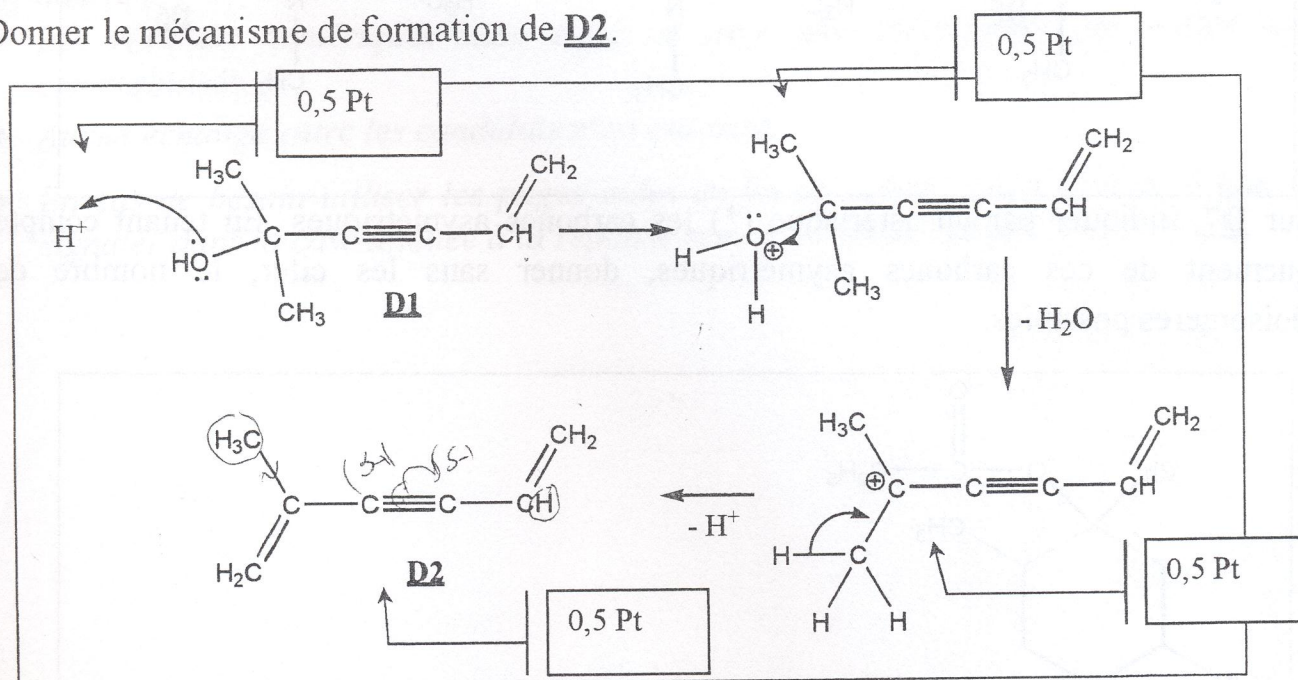
Problème III : synthèse d'un médicament : le promédol

Le promédol est un puissant analgésique pouvant être administré soit par voie orale soit par voie parentérale (c'est-à-dire par injection). Il possède également des effets antispasmodiques, est aussi utilisé pour soulager les douleurs aiguës post-opératoires. On s'intéresse dans ce problème à une méthode de synthèse de cette molécule :

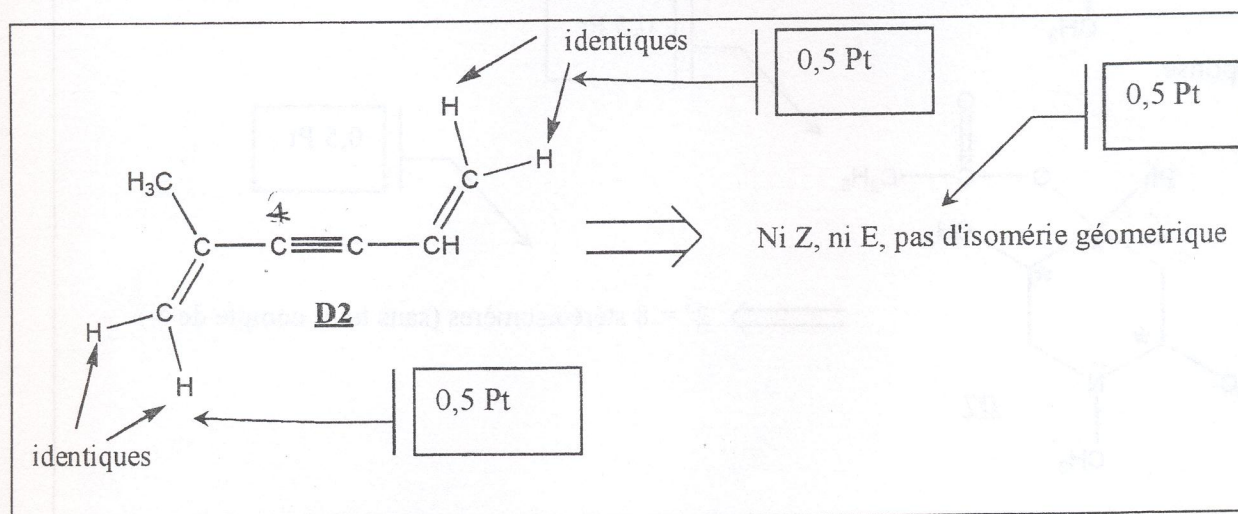




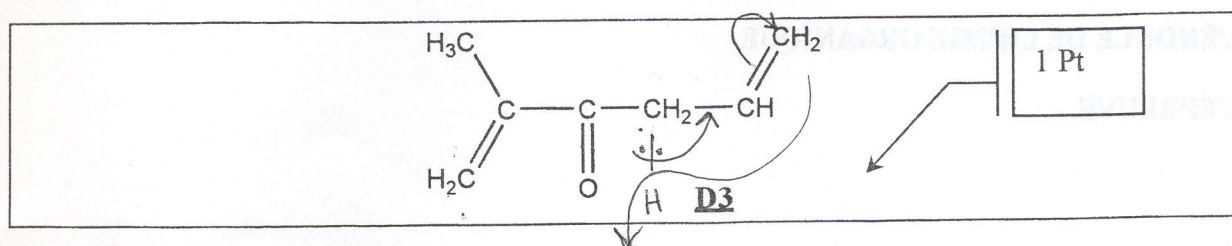
1) Donner le mécanisme de formation de **D2**.



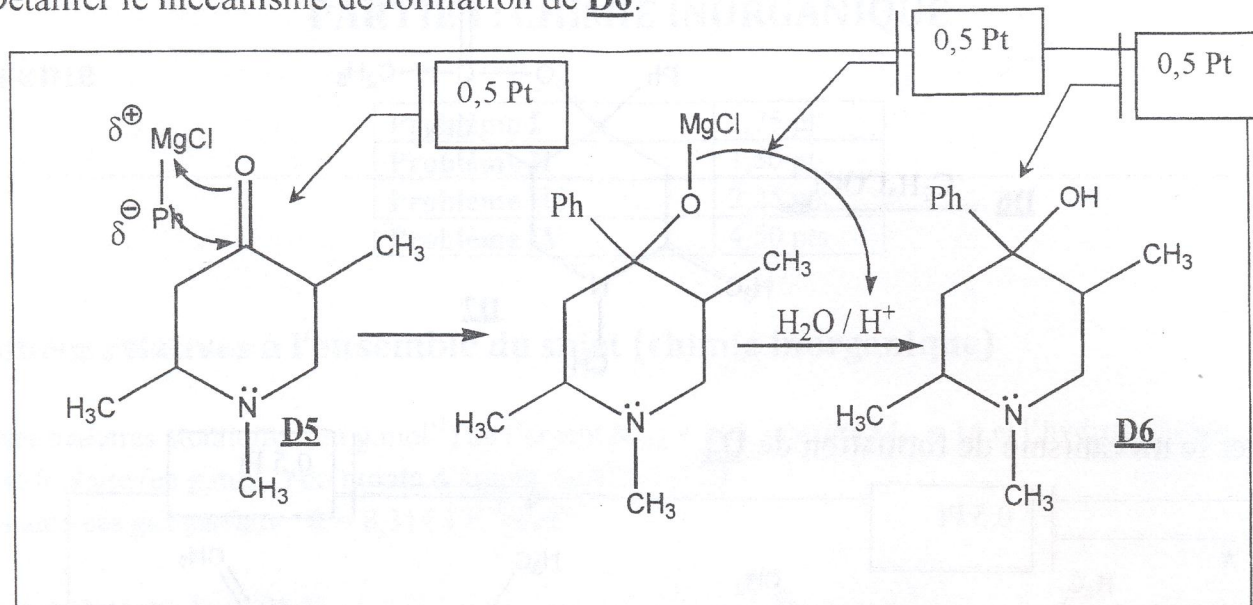
2) La molécule **D2** présente-t-elle une isomérisation Z / E ? Justifier.



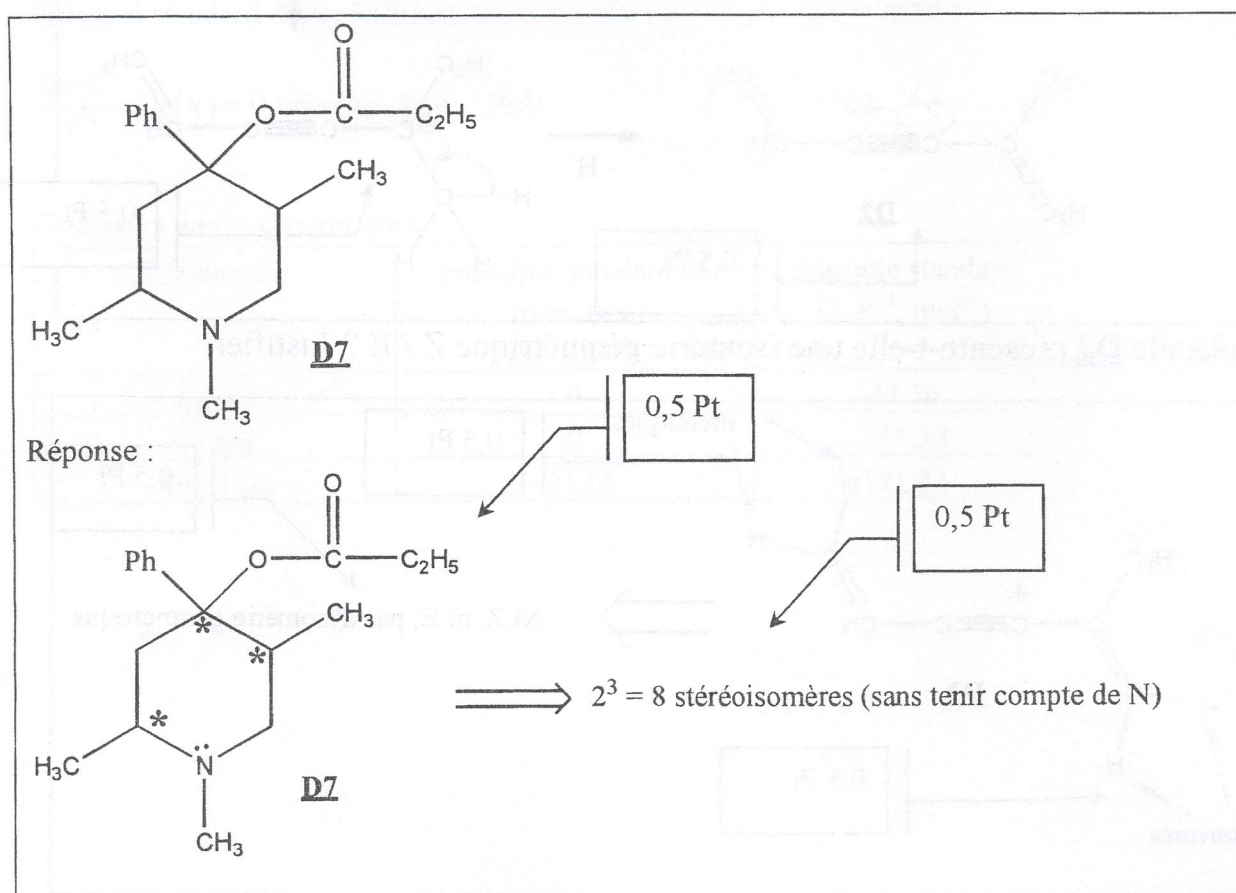
3) Donner la structure du composé **D3**.



4) Détailler le mécanisme de formation de **D6**.



5) Sur **D7**, indiquer par un astérisque (*) les carbones asymétriques. En tenant compte uniquement de ces carbones asymétriques, donner sans les citer, le nombre de stéréoisomères possibles.



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE