



EPREUVE DE CHIMIE

Filière : Biologie et Géologie

Date : 11/06/2005	Heure : 8 ^h	Durée de l'épreuve : 3h	Coefficient : 4
-------------------	------------------------	-------------------------	-----------------

Cette épreuve comporte 5 pages de texte.

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.

PARTIE A.: Chimie inorganique :

Barème/20	Problème I : 7,5	Problème II : 5,5	Problème III : 7,0
-----------	------------------	-------------------	--------------------

PARTIE B.: Chimie organique :

Barème/20	Problème I : 5,0	Problème II	Partie I : 6,0 Partie II : 9,0
-----------	------------------	-------------	-----------------------------------

Institut Préparatoire
des études Ingénieur
de l'Etat
BIBLIOTHEQUE

PARTIE A: CHIMIE INORGANIQUE :

DEBUT DE L'ENONCE (Chimie inorganique)

DONNEES :

Constantes :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
 $1 \text{ cm}^{-1} = 2,86 \text{ cal}, 1 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

Données supplémentaires :

- Numéro atomique du carbone : $Z = 6$.
- Numéro atomique du fer : $Z = 26$.
- Numéro atomique de l'azote : $Z = 7$.
- Energie d'appariement P des électrons d (quelque soit l'environnement de l'ion Fe^{2+}) : $P = 30000 \text{ cm}^{-1}$.
- Valeurs des champs cristallins Δ_0 (terme spectrochimique) :

	Complexe A	Complexe B
$\Delta_0 \text{ en cm}^{-1}$	31000	10400

A 25°C :

- Potentiels normaux (standard) redox : $E^0_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = 0,80 \text{ V}, E^0_{(\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+})} = 0,77 \text{ V}$
- Constantes d'équilibre de formation des complexes :
 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} : K_1 = 10^{31}, [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-} : K_2 = 10^{24}$
- Produit de solubilité de $\text{AgCl}_{(\text{sd})} : K_s = 2.10^{-9}$
- $\frac{RT}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$



Tournez la page S.V.P

Problème I : Atomistique – Complexes

I-1) L'atome de carbone C se combine avec celui de l'azote N pour donner l'ion cyanure CN^- . Cet ion peut jouer le rôle de ligand monodentate dans les composés complexes en formant une liaison avec le **métal central**.

I-1-a) Donner la formule de Lewis de l'ion CN^- .

I-1-b) Parmi les deux atomes de l'ion cyanure lequel est le plus électronégatif.

I-1-c) Quelle est la nature de la liaison **métal central**— CN^- .

I-2) Qu'appelle-t-on élément de transition ? Citer deux de leurs caractéristiques (ou propriétés).

I-3) Donner les configurations électroniques des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} .

I-4) Donner une représentation des cinq orbitales atomiques 3d. Que peut-on dire de l'énergie de ces orbitales dans l'ion libre Fe^{3+} ?

I-5) Soient les deux complexes A et B, ayant pour atome central l'ion Fe^{2+} et comme ligands six ions CN^- pour le complexe A et six molécules d'eau H_2O pour le complexe B.

I-5-a) Donner les formules et les noms de A et de B.

I-5-b) Tracer le diagramme énergétique de l'ion Fe^{2+} dans les complexes A et B.

I-5-c) Le complexe A est diamagnétique et B est paramagnétique. Expliquer ces résultats en précisant la structure électronique et l'état d'hybridation de l'ion central ainsi que la géométrie de chaque complexe.

I-5-d) Déduire la place des ligands CN^- et H_2O dans la série spectrochimique.

I-5-e) Calculer le moment magnétique (en magnéton de Bohr) de A et de B.

I-5-f) Déterminer l'énergie de stabilisation du champs cristallin de A et de B en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Problème II : Equilibres d'oxydo-réductions

II-1) Soit une pile constituée de deux compartiments reliés par un pont salin :

- Le compartiment G comporte une électrode d'argent plongeant dans une solution de nitrate d'argent AgNO_3 ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)
- Le compartiment D comporte une électrode de platine plongeant dans une solution de sulfate ferreux FeSO_4 ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) et de chlorure ferrique FeCl_3 ($10^{-2} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).

II-1-a) Donner le symbole de cette pile.

II-1-b) Calculer les potentiels des deux électrodes à 25°C . Déduire la force électromotrice (f.e.m) de la pile.

II-1-c) Donner un schéma de la pile en précisant le sens de circulation des électrons, le sens du courant, la polarité des électrodes et les équations chimiques aux électrodes.

II-2) Sans modifier le compartiment G, on ajoute dans le compartiment D du cyanure de potassium KCN solide de façon à ce que les ions Fe^{3+} et Fe^{2+} soient quasi-totalement complexés respectivement en $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ et $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$.

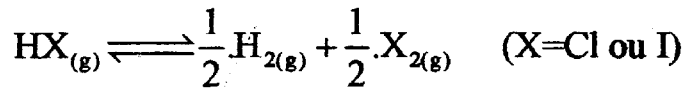
II-2-a) Calculer la nouvelle valeur de la (f.e.m) de la pile.

II-2-b) Quelle réaction se produit spontanément dans la pile quand elle fonctionne ?

II-3) En conservant le compartiment D modifié (II-2), on ajoute dans le compartiment G du chlorure de potassium KCl solide de façon à avoir une concentration en Cl⁻ égale à 1 mol.L⁻¹. Que se passe-t-il ?

Problème III : Equilibres chimiques

On étudie la dissociation des hydracides HX à haute température selon la réaction :



III-1) On trouve expérimentalement que le degré de dissociation de HCl est de $4,1 \times 10^{-3}$ à 2000 K. Calculer à cette température la constante d'équilibre K_p de dissociation de HCl.

III-2) A 2000 K, la valeur de K_p dans le cas de HI est 2×10^4 fois plus grande que celle de HCl. En déduire le coefficient de dissociation de HI à cette température.

III-3) Calculer la variation d'enthalpie libre standard correspondant respectivement à la dissociation de HCl et de HI à 2000 K.

III-4) On prépare, à 2000 K et sous la pression atmosphérique, les systèmes suivants :

Système S₁ : 10^{-2} mol de H₂, 10^{-2} mol de I₂ et 1 mol de HI.

Système S₂ : 10^{-2} mol de H₂, 10^{-2} mol de Cl₂ et 1 mol de HCl.

Ces systèmes sont-ils en équilibres ? S'ils évoluent, dire dans quel sens.

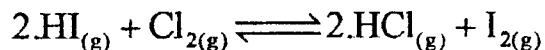
III-5) A la température de 1000 K, les valeurs de K_p de dissociation de HCl et de HI sont respectivement $4,9 \times 10^{-11}$ et $3,8 \times 10^{-2}$. Calculer la variation d'enthalpie au cours de la dissociation de chacun des hydracides en admettant qu'elle est constante entre 1000 K et 2000 K.

III-6) Soit un système en équilibre constitué de HCl, H₂ et Cl₂ à 2000 K. Indiquer dans quel sens se déplace l'équilibre quand on agit à température constante :

III-6-a) En diminuant le volume du système (fermé).

III-6-b) En ajoutant, à volume constant, du dihydrogène gazeux.

III-7) Soit la réaction d'équation-bilan :



Calculer la constante d'équilibre relative à cette réaction à 1000 K.

FIN DE L'ENONCE (Chimie inorganique)

Tournez la page S.V.P

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

DEBUT DE L'ENONCE (Chimie organique)

Données :

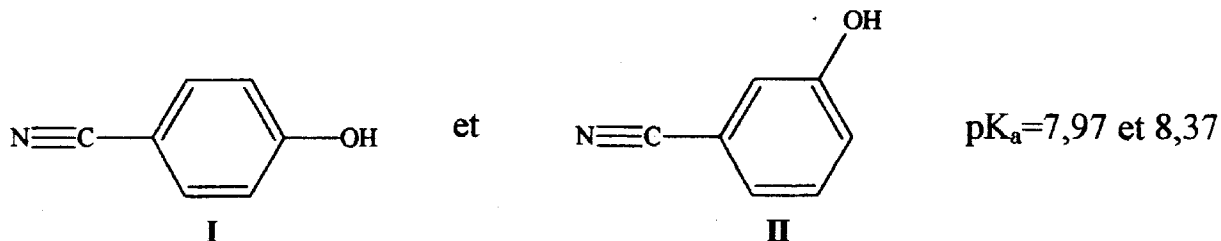
Atome :	H	C	N	O
Numéro atomique :	1	6	7	8

Problème I :

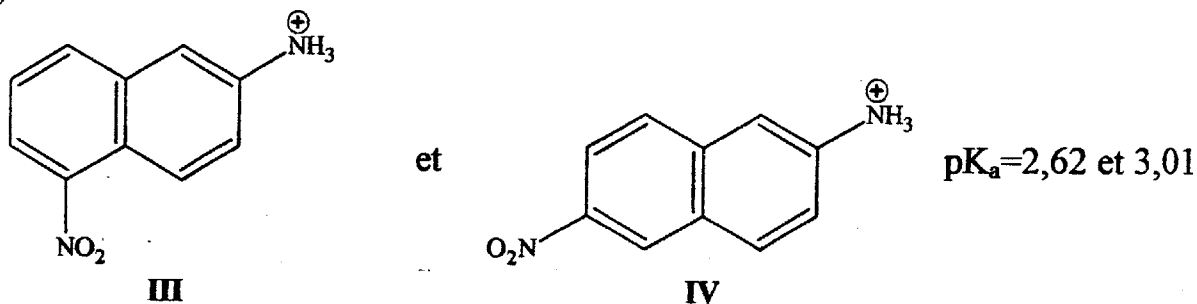
En examinant les effets électroniques mis en jeu, attribuer les valeurs de pK_a aux composés de chacune des paires suivantes :

(Quand un effet mésomère existe, représenter la forme mésomère de plus grande délocalisation)

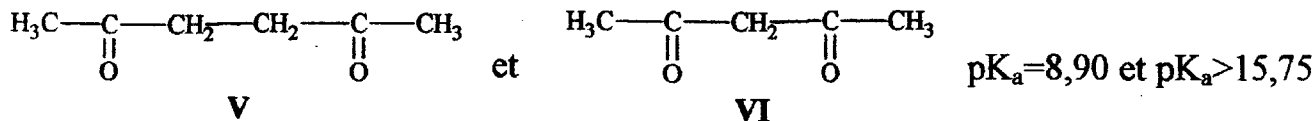
a)



b)



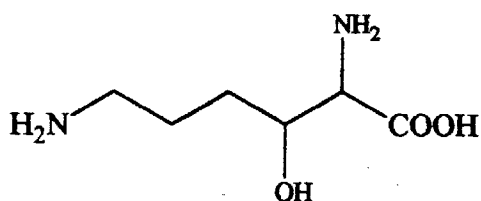
c)



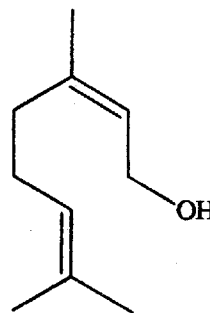
Problème II :

Partie I :

Soient le dérivé β -substitué de la lysine **A** et la molécule terpénique (nérol) **B** :



A



B

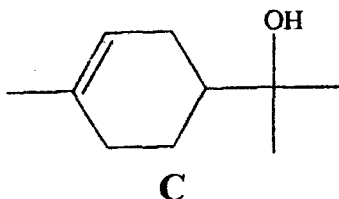
- 1) Donner le nom en nomenclature systématique des composés **A** et **B**.
- 2) Donner le nombre de stéréoisomères de configuration ($A_1, A_2 \dots A_n$) pour le composé **A**. Justifier.

Tournez la page S.V.P

- 3) Donner la représentation de Cram du stéréoisomère A_1 de configuration (2S,3R). Justifier les configurations en indiquant à côté de chacun des substituants son numéro d'après le classement de Cahn Ingold et Prélog.
- 4) Quelle relation stéréochimique existe-t-il entre les isomères de configuration (2S, 3R) et (2R, 3R) de **A**.
Un mélange en quantités égales de ces deux stéréoisomères est-il optiquement actif. Justifier.

Partie II :

- 5) Représenter les stéréoisomères de **B**. (voir la structure dans la Partie I)
- 6) Sous l'action de l'acide sulfurique concentré et à température élevée, **B** se transforme en α -terpinéol **C** (molécule naturelle isolée de l'huile essentielle de pin). Décrire le mécanisme de cette réaction.



- 7) La déshydratation de **C** en milieu acide conduit à deux isomères **D** et **D'** (majoritaire) de formule brute $C_{10}H_{16}$. (On négligera dans cette question, les réactions de réarrangement et la protonation de double liaison)
- 7-a) Ecrire la formule plane des isomères **D** et **D'**.
- 7-b) Quels sont les produits d'ozonolyse réductrice, de **D** et de **D'**.
- 7-c) L'hydrogénation catalytique de **D** conduit à **E** ($C_{10}H_{20}$).
Préciser en représentation chaise les isomères géométriques de **E** et écrire toutes leurs conformations. Donner pour chaque isomère la conformation la plus stable. Justifier.

FIN DE L'ENONCE (Chimie organique)

FIN DE L'EPREUVE