



Concours Biologie et Géologie

Epreuve de Chimie

Date : Mardi 5 juin 2007

Heure : 8^h

Durée : 3h

Nbre de pages : 8

Partie A.: Chimie inorganique :

	Problème I	Problème II	Problème III	Problème IV
Barème/20	2,5 pts	6,5 : pts	6,0 : pts	5,0 pts

Partie B.: Chimie organique :

	Problème I	Problème II	Problème III
Barème/20	5 pts	6,5 pts	8,5 pts

Cette épreuve comporte 8 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 :

DEBUT DE L'ENONCE

Données des problèmes I, II et III :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ L. atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

Numéro atomique du cobalt : $Z = 27$.

Masse molaire atomique du cobalt : 59 g.mol^{-1} .

Pression standard : $P^{\circ} = 1 \text{ bar}$.

$1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$

On suppose que l'air est constitué de 20% de $O_{2(g)}$.

Les solutions aqueuses sont traitées dans le cadre des solutions diluées.

A 298 K :

	$O_{2(g)}$	$CoO_{(sd)}$	$Co_3O_{4(sd)}$
$\Delta_f H^{\circ} (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-238	-891
$S^{\circ} (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	205	53	103

$$\frac{RT}{F} \times \ln(X) = 0,059 \times \log_{10}(X).$$



Potentiels normaux (standard) :

$$E^{\circ} (H_2O / H_{2(g)}) = E^{\circ} (H^+ / H_{2(g)}) = 0 \text{ V.}$$

$$E^{\circ} (O_{2(g)} / H_2O) = 1,23 \text{ V.}$$

$$E^{\circ} (Co^{3+} / Co^{2+}) = 1,83 \text{ V.}$$

Constantes de dissociation des complexes :

$$K_D^{(1)} = 2,4 \times 10^{-34}$$

$$K_D^{(2)} = 1,2 \times 10^{-5}$$

$$K_D^{(3)} = 10^{-64}$$

$$K_D^{(4)} = 8,1 \times 10^{-20}$$

Problème I :

I-1) Donner la configuration électronique de l'atome de cobalt, de l'ion Co^{2+} et de l'ion Co^{3+} dans leur état fondamental.

I-2) A une température supérieure à 500°C , le cobalt métallique, cristallise dans le système cubique à faces centrées. Sa masse volumique est : $\rho = 8,8 \cdot 10^3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

I-2a) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.

I-2b) Donner l'expression puis calculer la valeur théorique de la compacité.

I-2c) Donner l'expression du paramètre de maille « a » en fonction de la masse molaire M et de la masse volumique ρ .

Problème II :

II-1) Ecrire l'équation-bilan d'obtention de $\text{Co}_3\text{O}_4(\text{sd})$ à partir de $\text{CoO}(\text{sd})$ et $\text{O}_2(\text{g})$ avec un coefficient stœchiométrique 1/2 pour le dioxygène (réaction (1)).

II-2) Etablir l'expression puis calculer à 298 K :

II-2a) l'enthalpie standard de la réaction (1) :

II-2b) l'entropie standard de la réaction (1).

II-3) Quel est l'effet d'une augmentation de la température sur l'équilibre d'équation (1) ? Justifier.

II-4) On considère que l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction (1) sont indépendantes de la température.

II-4a) Exprimer la pression partielle d'équilibre en dioxygène à la température T notée $(P_{\text{O}_2})_{eq}$; en fonction de P^\ominus , T , R et $\Delta_r G_T^\ominus$.

II-4b) Calculer $(P_{\text{O}_2})_{eq}$ à $T = 298\text{K}$ et commenter le résultat.

II-5) La pression partielle en $\text{O}_2(\text{g})$ est fixée à une valeur quelconque P_{O_2} .

II-5a) Exprimer l'enthalpie libre de la réaction (1) à la température T , en fonction de $\Delta_r G_T^\ominus$, T , $(P_{\text{O}_2})_{eq}$ et (P_{O_2}) .

II-5b) Calculer sa valeur à $T = 298\text{K}$, quand la pression partielle en dioxygène est $P_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$.

II-5c) Que peut-on alors dire de l'oxydation du $\text{CoO}(\text{sd})$ à l'air libre ?

Problème III :

Les ions Co^{3+} sont instables en milieu aqueux : ils sont réduits à l'état de Co^{2+} par l'eau.

III-1) Ecrire la réaction d'oxydo-réduction qui se produit.

Dans ce qui suit on se propose d'étudier la stabilité de Co^{2+} et de Co^{3+} en milieu ammoniacal NH_3 et cyané CN^- .

III-2) En milieu ammoniacal, les ions Co^{3+} et Co^{2+} forment deux complexes hexa-amminés dont les constantes de dissociation sont respectivement $K_D^{(1)}$ et $K_D^{(2)}$.

III-2a) Ecrire l'expression de $K_D^{(1)}$ et $K_D^{(2)}$. En déduire le rapport $\frac{[\text{Co}^{3+}]}{[\text{Co}^{2+}]}$ à l'équilibre (on supposera que l'on part d'une solution équimolaire en Co^{3+} et Co^{2+}).

III-2b) Donner l'expression du potentiel redox E_1 de la solution en fonction de $K_D^{(1)}$ et $K_D^{(2)}$.

III-2c) Calculer la valeur numérique de E_1 .

III-2d) Que peut-on dire quant à la stabilité de l'ion Co^{3+} en milieu ammoniacal ?

III-3) En milieu cyané, les deux complexes qui se forment sont : l'hexacyano cobaltate (III) et l'hexacyano cobaltate (II) de constantes de dissociation $K_D^{(3)}$ et $K_D^{(4)}$, respectivement.

III-3a) Calculer le potentiel redox de la solution E_2 (on supposera une solution de départ équimolaire en Co^{3+} et Co^{2+}).

III-3b) En comparant la valeur trouvée aux potentiels standard d'oxydation et de réduction de l'eau, écrire la réaction qui se produit entre ces deux complexes et l'eau.

III-3c) Conclure sur leur stabilité respective en milieu cyané.

Problème IV :

Dans ce problème, nous étudions la production d'eau douce à partir d'eau de mer.

L'eau de mer est une solution complexe que l'on considèrera, pour simplifier les calculs et en première approximation, constituée d'un solvant (1), l'eau et d'un soluté (2), non électrolyte ; cette solution obéit aux lois des solutions diluées.

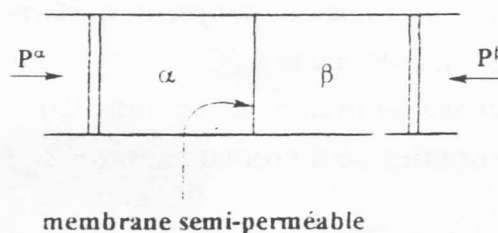
IV-1) L'eau de mer a une tension de vapeur de $P_1 = 28,365$ mmHg à 25°C .

On donne la pression de vapeur saturante $P_1^* = 28,900$ mmHg à cette température.

IV-1a) Calculer l'activité de l'eau « a_1 » dans l'eau de mer.

IV-1b) Compte-tenu de l'approximation des solutions diluées, calculer le titre en soluté, x_2 , dans la solution d'eau de mer.

IV-2) On considère le dispositif ci-dessous :



Le compartiment α contient de l'eau pure et est soumis à une pression $P^\alpha = 1$ bar.

Le compartiment β , de volume $V^\beta = 4$ L, contient de l'eau de mer et soumis à une pression P^β telle que le système est à l'équilibre.

Les deux compartiments sont séparés par une membrane semi-perméable qui ne permet que de passer que les molécules d'eau.

IV-2a) Etablir l'expression de la pression osmotique $\Pi = P^\beta - P^\alpha$, en fonction de la température T , du volume molaire partiel de l'eau V_1^β et de l'activité de l'eau dans β .

IV-2b) Dans l'approximation des solutions diluées, donner une expression de la pression osmotique en fonction de V_1^β .

IV-2c) Calculer Π et P^β à 25°C . On donne le volume molaire de l'eau $V_1^* = 18 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$.

IV-2d) On impose $P^\beta = 50$ bar, la température étant maintenue constante.

- i) Que va-t-il se passer ?
- ii) Calculer le volume du compartiment β à l'équilibre.
- iii) Quel volume d'eau pure a-t-on recueilli au cours de l'opération ?

FIN DE L'ENONCE

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE :

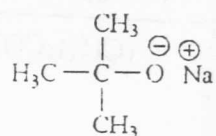
Toutes les réponses doivent être justifiées

DEBUT DE L'ENONCE

problème I : Effets électroniques et acido-basicité.

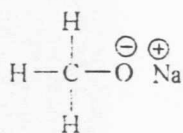
On donne les deux séries de composés (A_1, A_2, A_3, A_4) et (A_5, A_6, A_7) et leurs pKa (dans l'ordre) :

Série 1 :



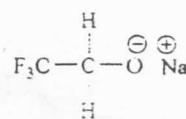
A_1

17,0



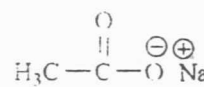
A_2

15,5



A_3

12,5



A_4

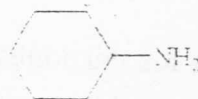
4,7

Série 2 :



A_5

1,0



A_6

10,7



A_7

4,6

pKa ($\text{RNH}_3^\oplus / \text{RNH}_2$) :

Schéma 1

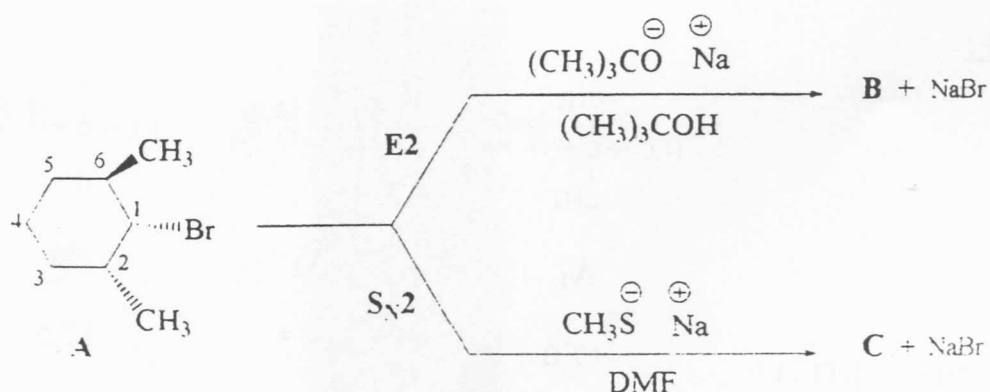
- 1.1) Les composés $A_1, A_2, A_3, A_4, A_5, A_6$ et A_7 sont-ils des bases ou des acides de Lewis ? Justifiez votre réponse.
- 1.2) A l'aide des valeurs de pKa, classer les composés A_1, A_2, A_3 et A_4 par ordre de basicité croissante. Interpréter, à l'aide des effets électroniques, cette différence de basicité.
- 1.3) Dans la série de composés A_5, A_6 et A_7 , quelles sont les molécules ayant des électrons π ou des doublets non liants délocalisés ? Ecrire toutes leurs formules mésomères.

I.4) Interpréter, à l'aide des effets électroniques, la différence de basicité constatée entre les composés A₅, A₆ et A₇.

I.5) Il a été constaté que les composés A₅, A₆ et A₇ sont quasiment insolubles dans l'eau mais très solubles dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique concentrée. Interpréter le comportement de cette série d'amines dans l'eau et en milieu acide chlorhydrique.

Problème II: Réactions d'élimination et de substitution nucléophile.

II.1) Donner le nom officiel du composé A, conformément aux règles internationales de l'IUPAC.



II.2) Quels sont les carbones asymétriques du dérivé cyclohexanique A? En justifiant votre réponse, déterminer leurs configurations absolues R ou S.

II.3) Rappeler les conditions (nature de la base et stéréochimie cis ou trans) de l'élimination E₂.

II.4) En partant d'une conformation chaise pour le composé A, détailler le mécanisme de formation de B. La structure de B sera donnée en représentation de Cram, conformément au schéma 2.

II.5) La réaction du composé A avec le thiométhylate de sodium (CH₃S⁻ Na⁺) dans le DMF (diméthylformamide) comme solvant, conduit au produit de substitution C. En adoptant la représentation de Cram (Schéma 2), détailler le mécanisme de formation de C. Indiquer clairement sa stéréochimie. Le composé C est-il chiral? Justifiez votre réponse.

Problème III : Synthèse de l'anéthole (arôme d'anis).

Les arômes caractéristiques des plantes et des fruits sont dus à des huiles essentielles qui, dès l'antiquité, furent à l'origine des parfums et des saveurs. L'huile essentielle d'anis est très riche en anéthole D. L'extraction de l'anéthole à partir de l'anis n'est pas suffisante pour satisfaire la demande industrielle. On réalise sa synthèse à partir du phénol, comme suit :

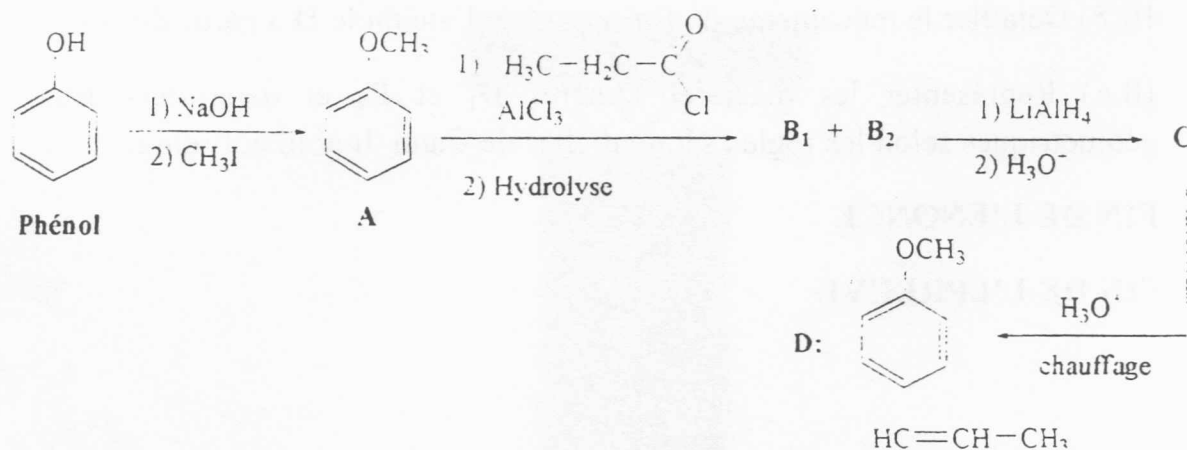


Schéma 3

III.1) La réaction d'un mélange de phénol et d'une solution aqueuse de NaOH concentrée en présence d'iodure de méthyle, fournit l'anisole A. Ecrire les équations-bilans de ces deux réactions successives. Détailler le mécanisme de l'étape où intervient l'iodure de méthyle.

Le traitement de A par le chlorure de propanoyle en présence du trichlorure d'aluminium AlCl₃ anhydre conduit, après hydrolyse, à un mélange de deux composés B₁ (majoritaire) et B₂ (minoritaire).

III.2) Donner les structures des intermédiaires de Wheland consécutifs à la fixation d'un électrophile (noté E[⊖]) sur le composé A, en ortho noté (W_o), méta (W_m) et para (W_p). Comparer, à l'aide des effets électroniques, les stabilités relatives des intermédiaires de Wheland W_o, W_m et W_p. Quels sont les deux intermédiaires de Wheland relativement les plus stables ? Pourquoi ?

III.3) Ecrire les structures des composés B₁ et B₂. Expliquer pourquoi B₁ est obtenu majoritairement.

La réduction du composé majoritaire B_1 par $LiAlH_4$ conduit, après hydrolyse, au composé C .

III.4) Donner le mécanisme de formation du composé C . ($LiAlH_4$ sera noté $(4H^+4M^-)$)

Le chauffage du composé C en présence d'acide sulfurique (H_2SO_4) concentré conduit à l'anéthole D sous forme d'un mélange de deux diastéréoisomères D_1 et D_2 .

III.5) Détailler le mécanisme de formation de l'anéthole D à partir du composé C .

III.6) Représenter les diastéréoisomères D_1 et D_2 et déterminer leurs configurations géométriques selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog.

FIN DE L'ENONCE

FIN DE L'EPREUVE