

Corrigé de l'épreuve de chimie

Concours Biologie et Géologie

Session Juin 2011

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	6,25 pts
Problème II	5,75 pts

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

Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : du carbone C = 12 et de l'hydrogène H = 1.

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

Pression de référence $p^\circ = 1 \text{ bar}$

Le numéro atomique du cuivre est $Z = 29$.

Enthalpie standard de vaporisation du benzène $\Delta_{\text{vap}}H_{\text{C}_6\text{H}_6}^\circ = 31,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (supposée indépendante de la température).

Température d'ébullition standard du benzène : $80,1^\circ\text{C}$

À la température $T = 298 \text{ K}$:

Potentiels standard d'oxydoréduction :

Couple (1) : $\text{Cu}^+_{(\text{aq})} / \text{Cu}_{(\text{sd})}$: $E_1^\circ = 0,52 \text{ V}$

Couple (2) : $\text{Cu}^{2+}_{(\text{aq})} / \text{Cu}^+_{(\text{aq})}$: $E_2^\circ = 0,16 \text{ V}$

Conversion :

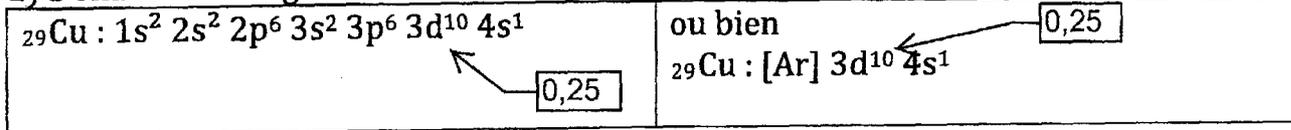
$$T (\text{K}) = \theta (^\circ\text{C}) + 273$$

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

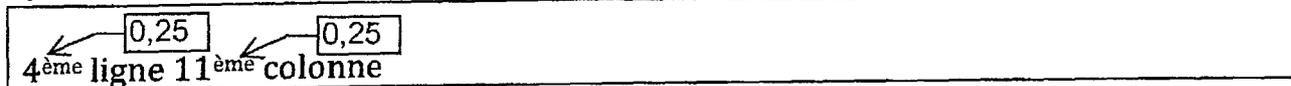
Problème I : (6,25 pts)

I-1) atomistique

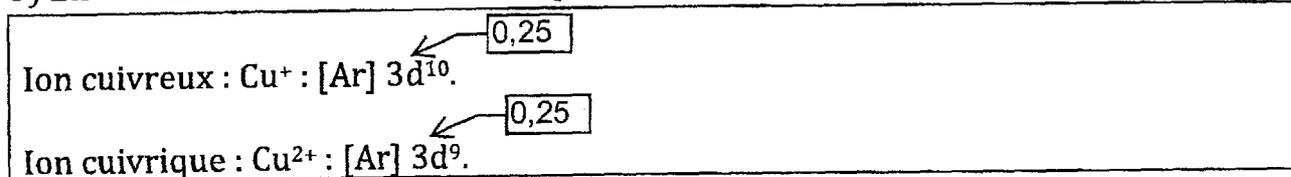
1) Donner la configuration électronique du cuivre dans son état fondamental.



2) Donner la position de l'élément cuivre dans le tableau périodique (ligne, colonne).

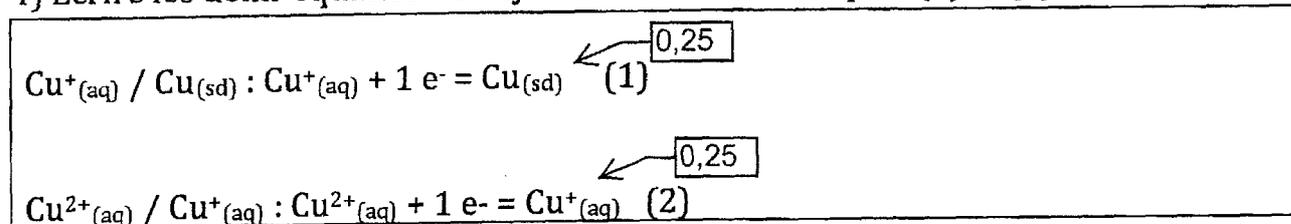


3) En déduire la structure électronique des ions cuivreux et cuivrique.

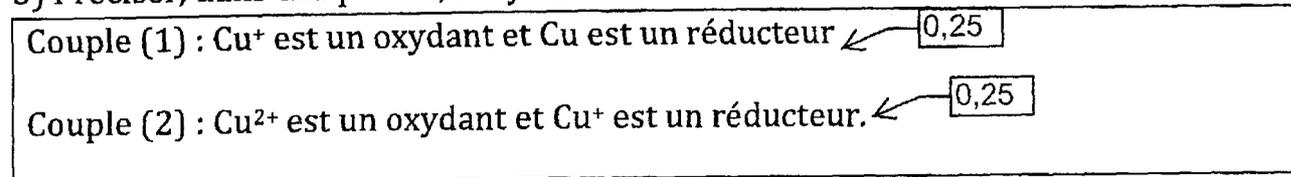


I-2) oxydo-réduction

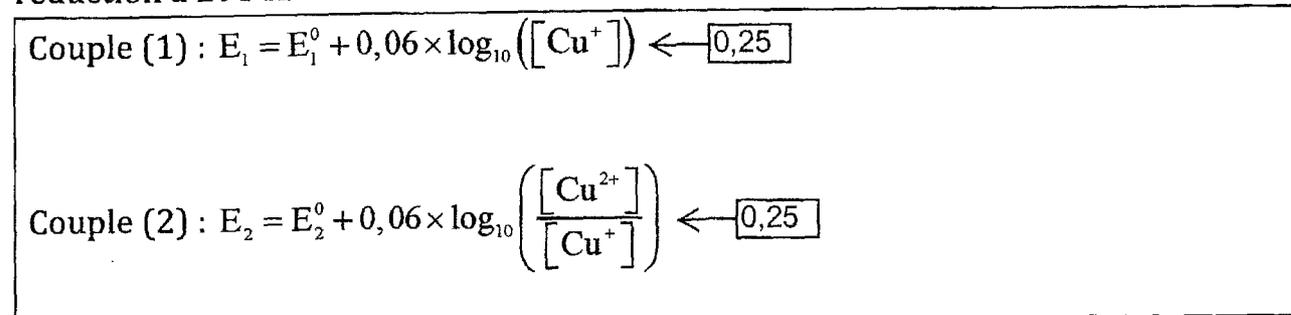
4) Écrire les demi-équations d'oxydo-réduction des couples (1) et (2).



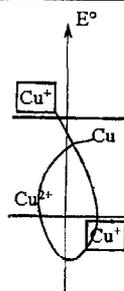
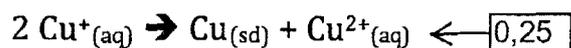
5) Préciser, dans chaque cas, l'oxydant et le réducteur.



6) Écrire, pour chacun de ces couples, la relation donnant le potentiel d'oxydo-réduction à 298 K.

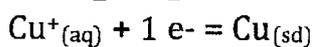


7) Écrire l'équation de la réaction spontanée susceptible de se produire dans les conditions standard.

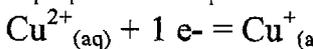


8) Calculer la valeur de sa constante d'équilibre K_T^0 à 298 K. Conclure.

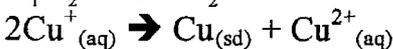
$$K_T^0 = \frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}$$



$$\Delta_r G_1^0 = -F \times E_1^0$$



$$\Delta_r G_2^0 = -F \times E_2^0$$



$$\Delta_r G_3^0 = \Delta_r G_1^0 - \Delta_r G_2^0 = F \times (E_2^0 - E_1^0)$$

$$\Delta_r G_3^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_T^0) = F \times (E_2^0 - E_1^0)$$

$$-\frac{R \times T}{F} \times \text{Ln}(K_T^0) = (E_2^0 - E_1^0)$$

Ou bien

À l'équilibre $E_1 = E_2$ $\leftarrow 0,25$

$$E_1^0 + 0,06 \times \log_{10}([\text{Cu}^+]) = E_2^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]}\right)$$

$$-0,06 \times \left(\log_{10}\left(\frac{[\text{Cu}^{2+}]}{[\text{Cu}^+]^2}\right) \right) = (E_2^0 - E_1^0) \quad \leftarrow 0,25$$

$$-0,06 \times \log_{10}(K_T^0) = (E_2^0 - E_1^0) \quad \leftarrow 0,25$$

$$\log_{10}(K_T^0) = \frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}$$

$$K_T^0 = 10^{\frac{(E_1^0 - E_2^0)}{0,06}}$$

$$K_{298\text{K}}^0 = 10^{\frac{(0,52 - 0,16)}{0,06}} = 10^6 \gg 1$$

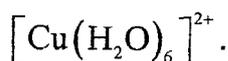
Conclusion : Réaction totale et les ions Cu^+ ne sont pas stables. $\leftarrow 0,25$

I-3) Chimie de coordination

9) Donner la formule de l'ion complexe tétraammine diaquacuvre(II).

Le complexe aura pour formule : $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2]^{2+}$. $\leftarrow 0,25$

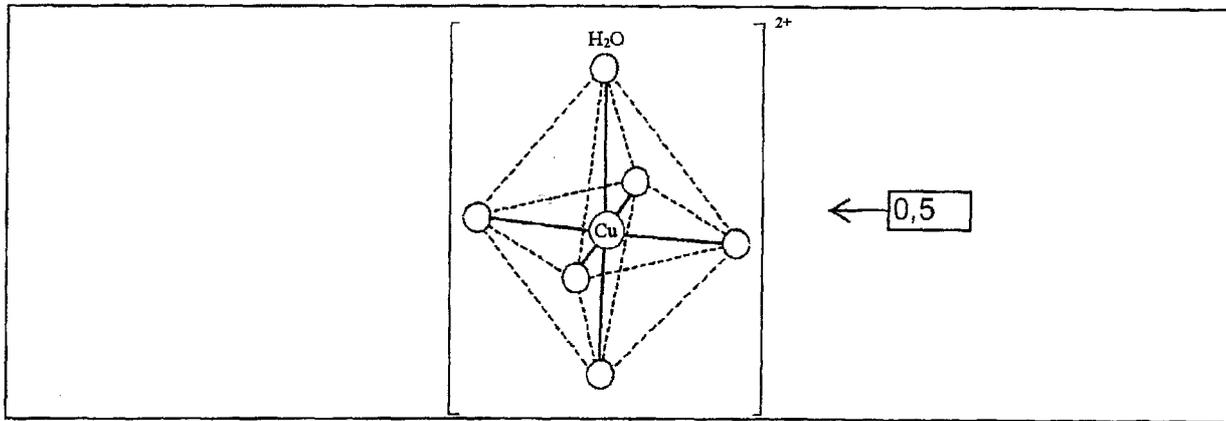
10) L'ion Cu^{2+} en solution aqueuse est un ion complexe dont la formule est



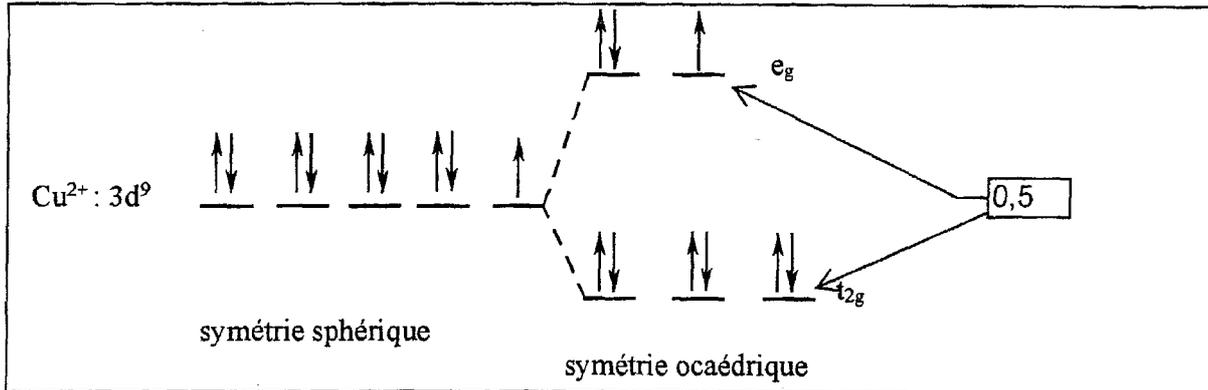
10-a) Indiquer son nom.

L'ion hexaaquacuvre (II). $\leftarrow 0,25$

10-b) Donner sa représentation spatiale.



10-c) Pour cet ion complexe, représenter le schéma de dédoublement des orbitales d avec leur remplissage en électrons.



10-d) Indiquer les propriétés magnétiques de cet ion et exprimer son moment magnétique en magnéton de Bohr.

les propriétés magnétiques : paramagnétique. ← 0,25

Le moment magnétique : $\mu = \sqrt{q \times (q + 2)} \times \mu_B$

Où q est le nombre d'électrons célibataire et μ_B , le magnéton de Bohr.

$\mu = \sqrt{1 \times (1 + 2)} \times \mu_B = \sqrt{3} \times \mu_B = 1,73 \mu_B$ ← 0,25

Problème II : (5,75 pts)

Dans tout ce problème, on supposera que les gaz sont parfaits, les liquides et les mélanges en phase liquide sont idéaux.

II-1) potentiel chimique

1) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un composé A pur, noté μ_A^{pur} , à partir de l'enthalpie libre G d'un système constitué de n moles du corps pur A.

$$\mu_A^{\text{pur}} = \left(\frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} = \frac{G}{n} = G_m \quad \leftarrow 0,25$$

2) Donner l'expression de la variation, à une température T fixée, du potentiel chimique d'un composé A pur avec la pression p.

$$\left(\frac{d\mu_A^{\text{pur}}}{dp} \right)_T = V_m \leftarrow 0,25$$

3) Donner l'expression de la variation, à une pression p fixée, du potentiel chimique d'un composé A pur avec la température T.

$$\left(\frac{d\mu_A^{\text{pur}}}{dT} \right)_p = -S_m \leftarrow 0,25$$

4) Retrouver la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d(\mu^{\text{pur}}/T)}{dT} = -\frac{H_m}{T^2}$$

Où H_m est l'enthalpie molaire.

$$\frac{d\left(\frac{\mu_A^{\text{pur}}}{T}\right)}{dT} = -\frac{1}{T^2} \times \mu_A^{\text{pur}} + \frac{1}{T} \times \left(\frac{d\mu_A^{\text{pur}}}{dT} \right) = -\frac{1}{T^2} \times (H_m - T \times S_m) - \frac{1}{T} \times S_m = -\frac{H_m}{T^2}$$

5) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur A à une température T et sous une pression p.

$$\mu_A^V = \mu_A^{0,V}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \leftarrow 0,25$$

6) Donner, à une température T, l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression p et d'un potentiel chimique de référence. On suppose que son volume molaire V_m^L est indépendant de la pression.

De la question 2) on a :

$$\int_{\mu^{0,L}}^{\mu^L} d\mu^L = \int_{p^0}^p V_m^L \times dp = V_m^L \times \int_{p^0}^p dp \leftarrow 0,25$$

$$\mu_A^L = \mu_A^{0,L}(T) + V_m^L \times (p - p^0) \leftarrow 0,25$$

II-2) propriétés colligatives

L'ébulliométrie est l'étude de l'élévation de la température d'ébullition commençante d'un solvant pur A, suite à l'ajout, sous pression constante, d'une faible quantité d'un soluté B non volatil.

7) Après ajout du soluté B à pression constante ($p = p^0 = 1 \text{ bar}$), exprimer les potentiels chimiques de A et de B en phase liquide en fonction de la fraction molaire x_A .

$$\mu_A^L = \mu_A^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(x_A) \leftarrow 0,25$$

$$\mu_B^L = \mu_B^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(1 - x_A) \leftarrow 0,25$$

8) Établir l'expression $\ln(x_A) = f(R, T^{eb}, T, \Delta_{\text{vap}} H^0)$.

Avec

x_A : fraction molaire en solvant.

R : constante des gaz parfaits.

T^{eb} : température d'ébullition du solvant pur.

T : température d'ébullition commençante de la solution.

$\Delta_{\text{vap}} H^0$: enthalpie standard de vaporisation du solvant considérée comme indépendante de la température.

$$\text{À l'équilibre, } \mu_A^V = \mu_A^L \leftarrow 0,25$$

$$\mu_A^{0,V}(T) = \mu_A^{0,L}(T) + R \times T \times \ln(x_A) \leftarrow 0,25$$

$$\ln(x_A) = \frac{\mu_A^{0,V}(T) - \mu_A^{0,L}(T)}{R \times T} = \frac{\Delta_{\text{vap}} G^0}{R \times T} \leftarrow 0,25$$

$$\frac{d(\ln(x_A))}{dT} = \frac{1}{R} \times \frac{d}{dT} \left(\frac{\Delta_{\text{vap}} G^0}{T} \right) = -\frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \leftarrow 0,25$$

$$\int_0^{\ln(x_A)} d(\ln(x_A)) = -\int_{T^{eb}}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \times dT \leftarrow 0,25$$

$$\ln(x_A) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{eb}} \right] \leftarrow 0,25$$

9) En déduire l'expression de la fraction molaire x_B , en admettant que $x_B \ll 1$.

$$\ln(1 - x_B) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{eb}} \right] \leftarrow 0,25$$

$$x_B \ll 1$$

$$-x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{eb}} \right]$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left[\frac{1}{T^{eb}} - \frac{1}{T} \right] \leftarrow 0,25$$

10) En admettant que $T \approx T^{eb}$, montrer que x_B peut se mettre sous la forme :

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times (T^{eb})^n} \times \Delta T$$

Sachant que $\Delta T = T - T^{eb}$ désigne l'élévation de la température d'ébullition et n une constante à déterminer.

$$T \approx T^{eb}$$

$$\left[\frac{1}{T^{eb}} - \frac{1}{T} \right] = \frac{T - T^{eb}}{T^{eb} \times T} = \frac{\Delta T}{(T^{eb})^2} \leftarrow 0,25$$

$$\Delta T = T - T^{eb}$$

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times (T^{eb})^2} \times \Delta T \leftarrow 0,25$$

11) En mélangeant 100,00 g de benzène pur et 13,76 g d'un corps B, on obtient une solution dont la température d'ébullition standard est $T = 82,4^\circ\text{C}$. En déduire une valeur approchée de la masse molaire de B.

$$x_B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times (T^{eb})^2} \times \Delta T$$

$$x_B = \frac{n_B}{n_B + n_{\text{C}_6\text{H}_6}} \approx \frac{n_B}{n_{\text{C}_6\text{H}_6}} = \frac{m_B}{m_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times \left(\frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{M_B} \right) \leftarrow 0,25$$

$$M_B = \frac{m_B}{m_{\text{C}_6\text{H}_6}} \times \left(\frac{M_{\text{C}_6\text{H}_6}}{x_B} \right) \leftarrow 0,25$$

Application numérique :

$$x_B = \frac{31,0}{8,314 \times 10^{-3} \times (80,1 + 273,15)^2} \times (82,4 - 80,1) = 0,069 \leftarrow 0,25$$

$$M_B = \frac{13,76}{100} \times \left(\frac{6 \times 12 + 6}{0,069} \right) = 156 \text{ g.mol}^{-1} \leftarrow 0,25$$

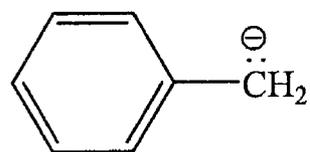
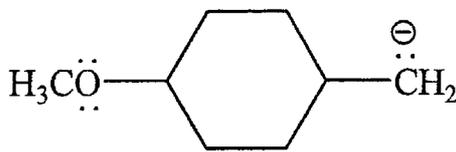
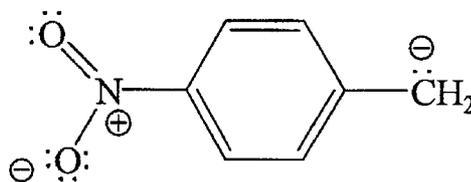
FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	3 pts
Problème II	5 pts

Problème I : (6/2 = 3 pts)

Soit la série de carbanions A_i ($i=1-3$) suivante :

 A_1  A_2  A_3

I-1) Quels sont les effets électroniques exercés respectivement par les groupes phényle, 4-méthoxy-cyclohexyle et para-nitrophényle sur les carbanions A_1 , A_2 et A_3 ?

0,5

Cas de A_1 :

Le groupe Ph est conjugué avec le $-CH_2$ \rightarrow effet $-M$ (attracteur par effet mésomère), $+I$ (inductif donneur).

0,5

Cas de A_2 :

Le groupe OMe a un effet attracteur $-I$ qui est atténué à travers les liaisons σ (5 liaisons σ).
L'effet du groupe 4-méthoxycyclohexyle sera plutôt donneur $+I$ vis-à-vis du carbanion.

0,5

Cas de A_3 :

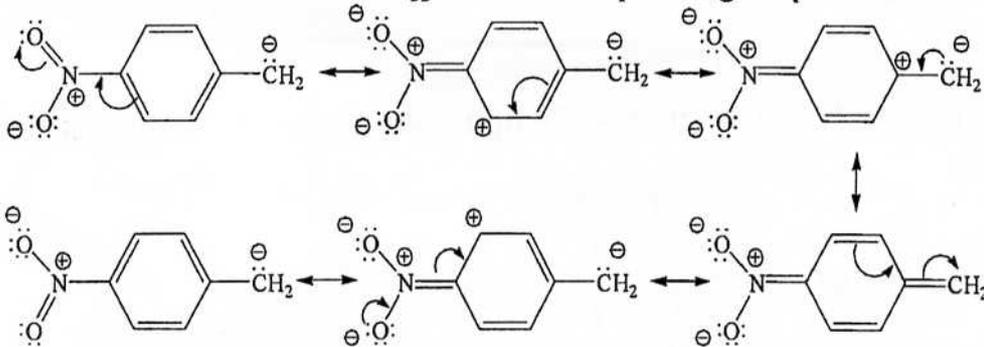
le cycle para-nitrophényle possède deux effets attracteurs : mésomère ($-M$) et inductif ($-I$).

En effet, le cycle para-nitrophényle contient l'effet du groupe NO_2 : c'est un attracteur par les effets $-I$ et $-M$ (le cycle joue le rôle du transporteur des deux effets sur le carbanion puisqu'il est conjugué à la fois avec NO_2 et avec le carbanion).

1-2) Écrire les formes limites des carbanions **A₁** et **A₃**.

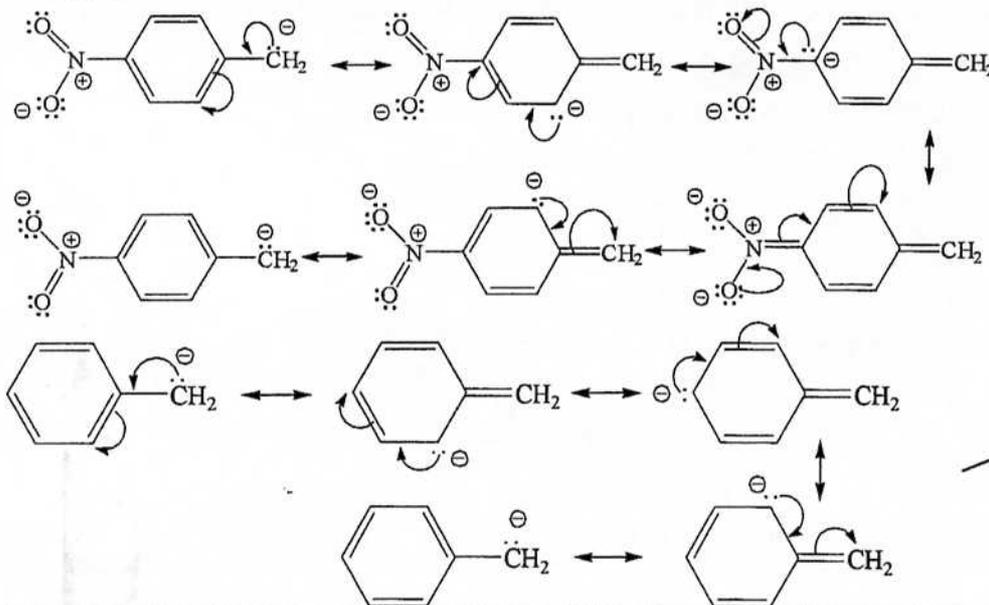
formes limites de **A₁** et **A₃**.

Formes limite montrant l'effet électronique du groupe **NO₂** sur le reste de la molécule



0,25 x 6
=1,5

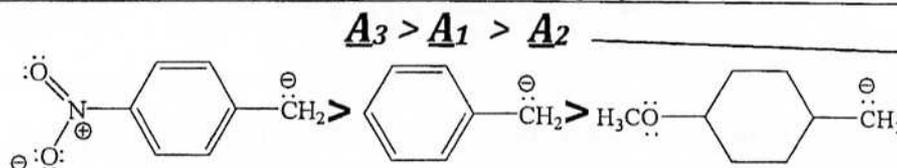
Ou formes limites montrant la délocalisation de la charge (-) sur le reste de la molécule.



0,25 x 5
=1,25

1-3) Comparer, en justifiant votre réponse, la stabilité relative des carbanions **A₁**.

Stabilité relative des carbanions **A₁** (> : plus stable que)



0,5

Justificatif: un effet donneur (+I ou/et +M) déstabilise le carbanion.

0,25

A₂: Le groupe 4-méthoxycyclohexyle dans **A₂** n'est pas conjugué et effectue **un effet +I déstabilisant le carbanion** % à **A₃** et **A₁**.

0,5

A₃: Le groupe **-NO₂** est **attracteur par effet -I et -M** diminue la densité électronique sur le cycle benzénique et par suite sur le carbanion → **C'est un effet stabilisant**.

Le doublet du carbanion est conjugué avec le reste du cycle nitrobenzène → la charge négative est donc diluée sur toute la molécule: c'est l'effet **-M** du cycle qui stabilise le carbanion **A₃**.

0,5

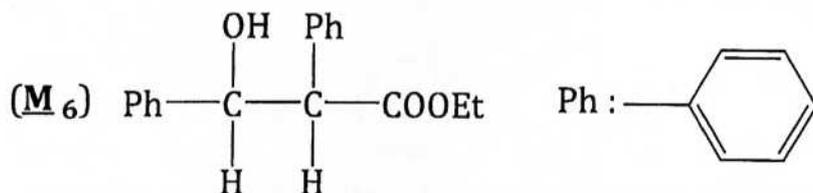
A₁: Le groupe phényle dans **A₁** est conjugué avec le carbanion et exerce un effet **-M** sur le carbanion qui le stabilise. **Il présente moins de forme limites que dans le cas de A₃**
Le carbanion correspondant est donc moins stable

Problème II : (10/2 = 5 pts)

Données : Numéros atomiques : $Z(\text{H}) = 1$; $Z(\text{C}) = 6$; $Z(\text{O}) = 8$

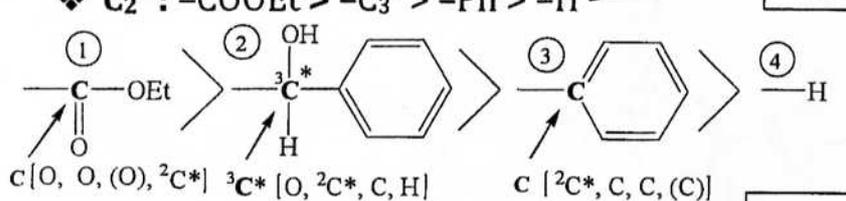
Stéréochimie :

Considérons la molécule 3-hydroxy-2,3-diphénylpropanoate d'éthyle (**M₆**) :

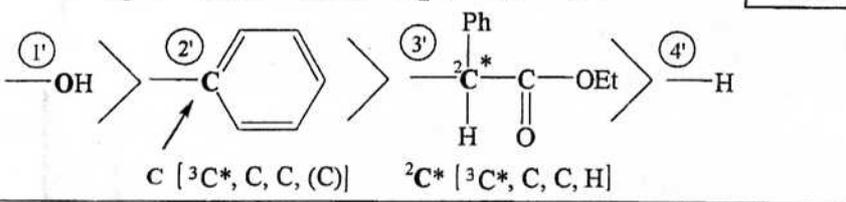


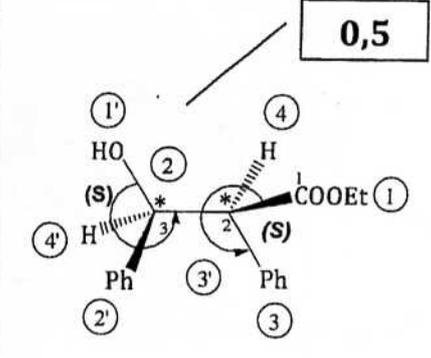
II.1) Classifier les substituants de chaque carbone asymétrique de (**M₆**) selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. Représenter, selon Cram, le stéréoisomère (2S,3S) de (**M₆**).

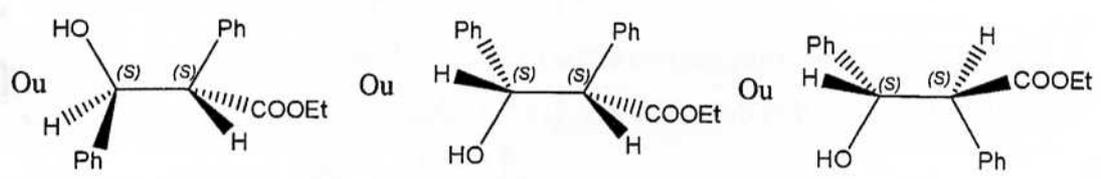
❖ **C₂^{*} :** $-\text{COOEt} > -\text{C}_3^* > -\text{Ph} > -\text{H}$ 0,5



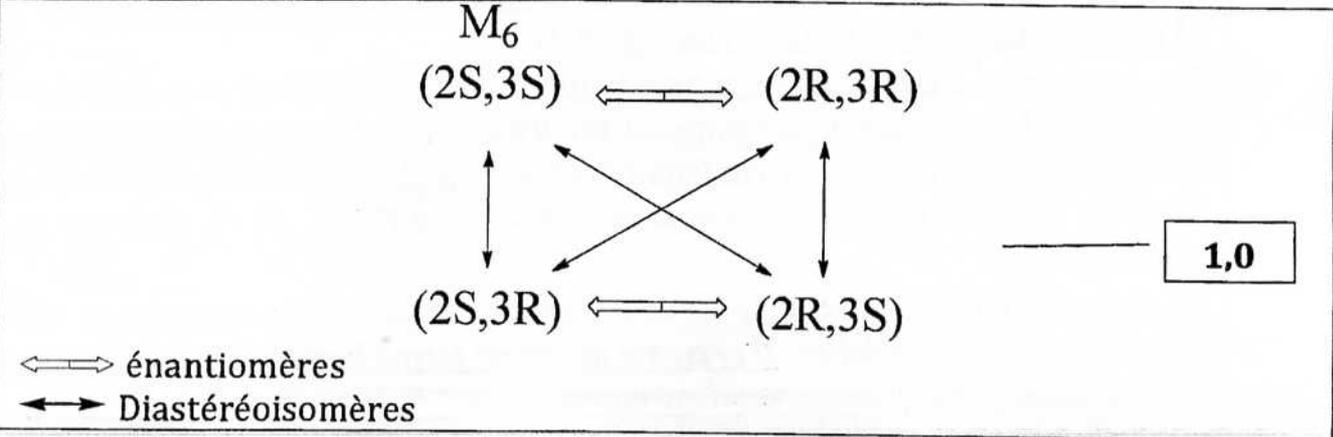
❖ **C₃^{*} :** $-\text{OH} > -\text{Ph} > -\text{C}_2^* > -\text{H}$ 0,5





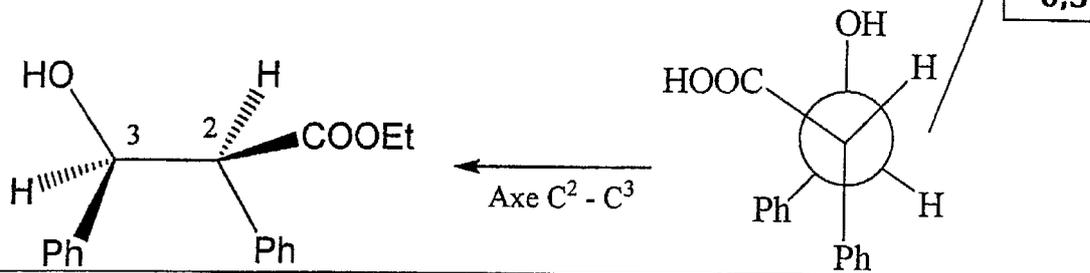


II.2) Donner les stéréoisomères de configuration de (**M₆**). Il n'est pas demandé d'écrire leurs structures. Quelles sont les relations stéréochimiques entre ces stéréoisomères.

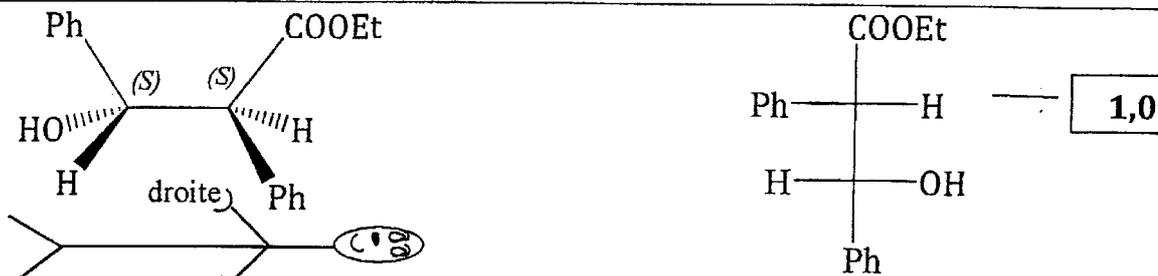


II.3) Donner la projection de Newman du stéréoisomère (2S,3S) de (**M**₆) selon l'axe C²-C³.

Remarque : Toute représentation doit être en accord avec la molécule présentée en II-1 et le respect de l'axe C²-C³. Exemple :



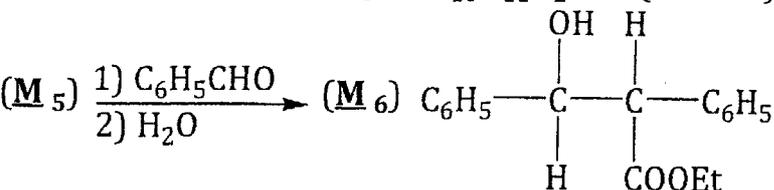
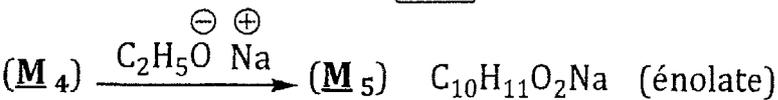
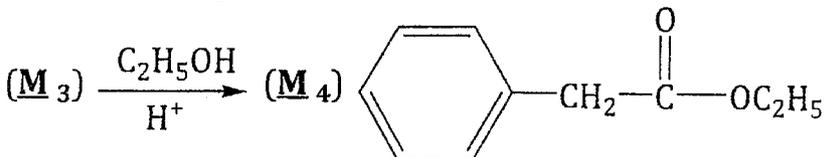
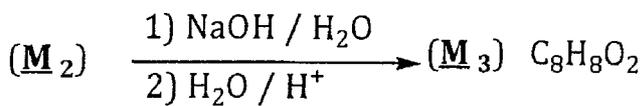
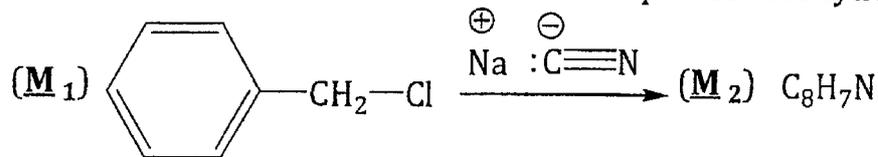
II.4) Représenter le stéréoisomère (2S,3S) de (**M**₆) en projection de Fischer.

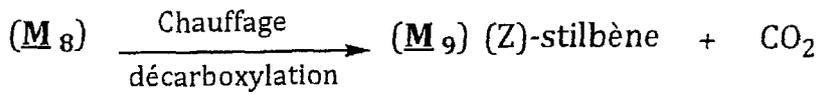
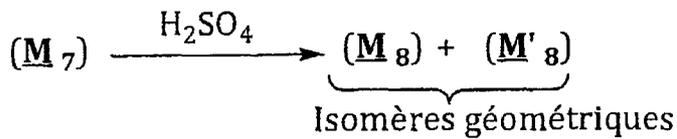
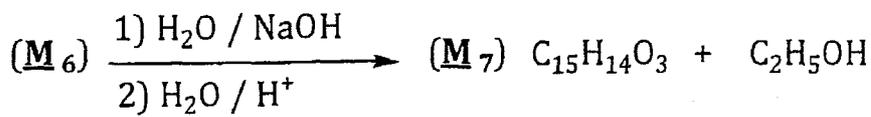


Le groupe CO₂Et (le plus oxydé) doit être en haut. Placer la chaîne la plus longue en position verticale puis vérifier les positions relatives de OH et Ph.

Synthèse :

On donne la suite réactionnelle suivante qui décrit la synthèse du (Z)-stilbène (**M**₉).

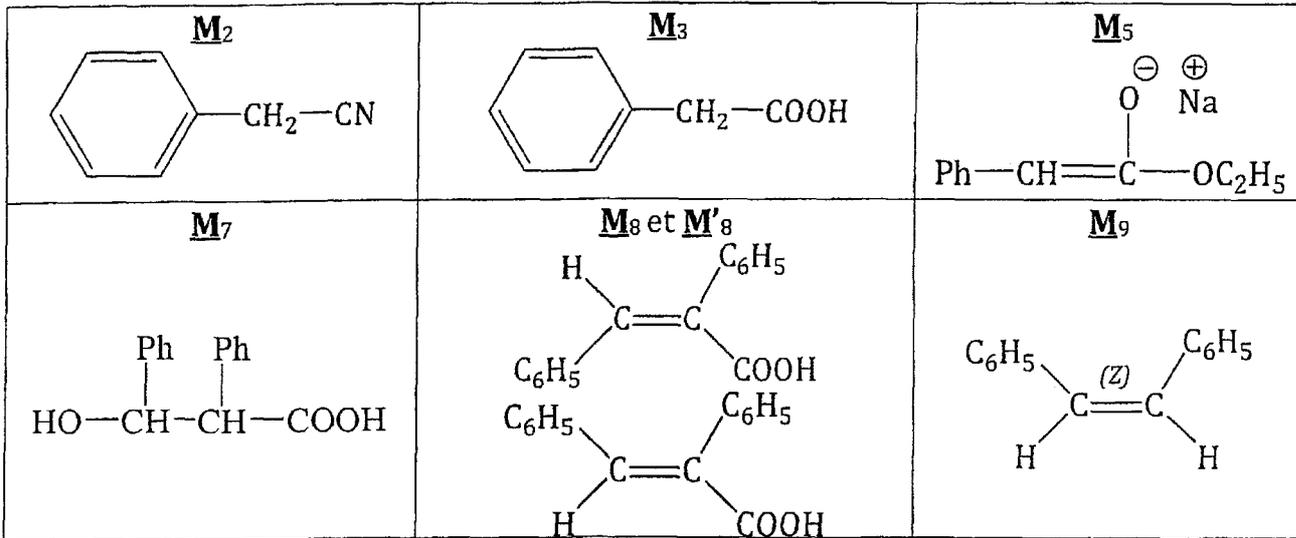




0,25 x 7

= 1.75

II-5) Donner les structures des composés M_2 , M_3 , M_5 , M_7 , M_8 , M'_8 et M_9 .



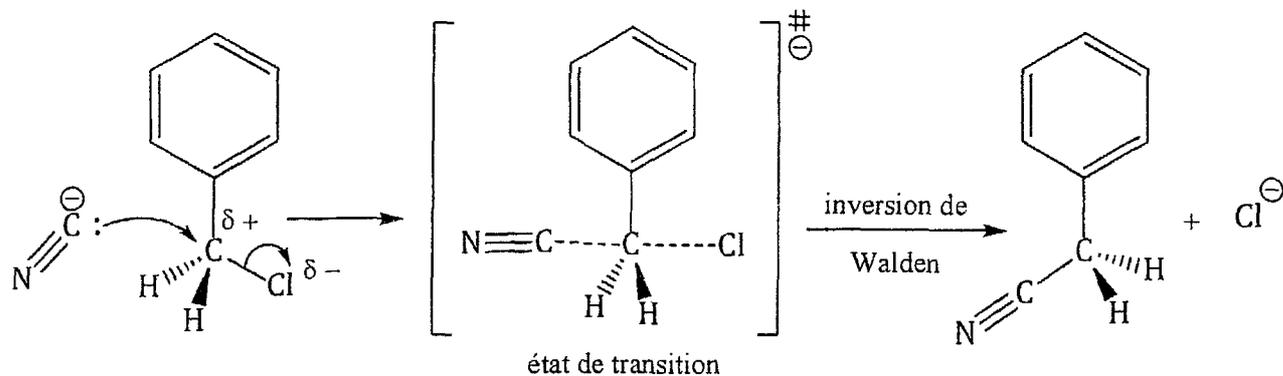
II-6) Développer le mécanisme de la réaction $\text{M}_1 \rightarrow \text{M}_2$ sachant que la cinétique dépend de la concentration de $[\text{NC}^-]$.

La vitesse de la réaction dépend de la concentration de $[\text{NC}^-]$, le mécanisme est donc de type $\text{S}_{\text{N}}2$

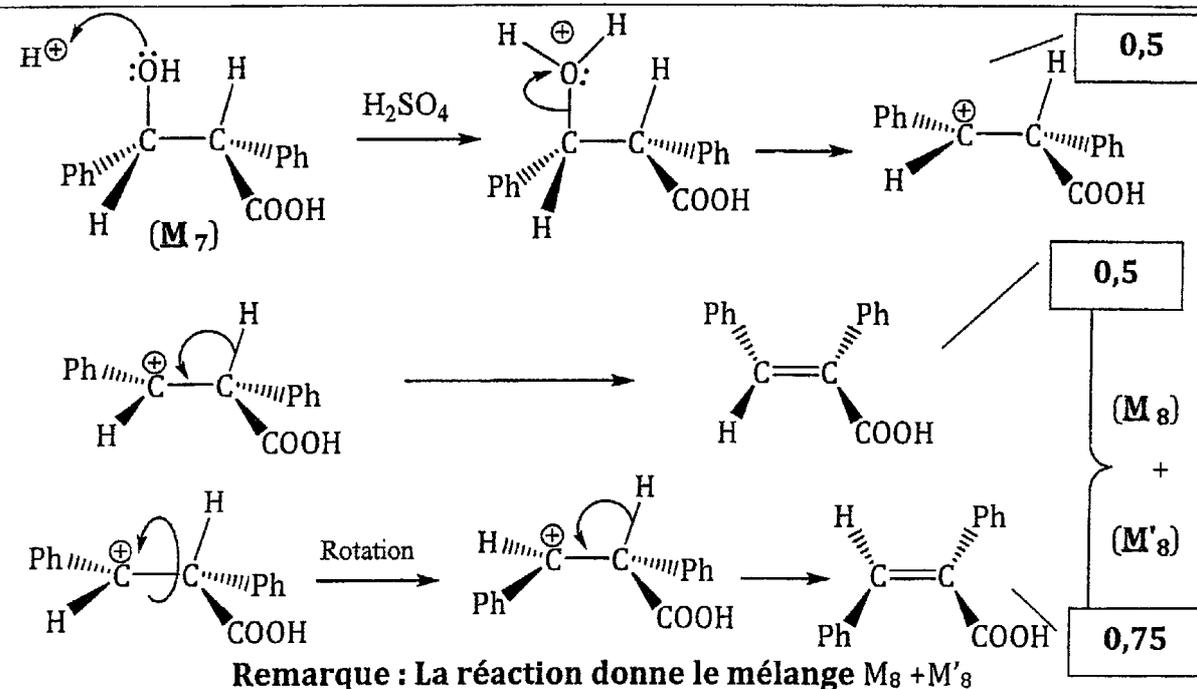
0,5

C'est un mécanisme bi-moléculaire, concerté qui se déroule en une seule étape au cours de laquelle le carbone subit une inversion de Walden

0,75



II-7) La réaction $M_7 \rightarrow M_8 + M'_8$ est une élimination d'ordre 1. Développer le mécanisme expliquant la formation de M_8 et de M'_8 .



II-8) Le mélange $M_8 + M'_8$ est-il optiquement actif? Expliquer.

$M_8 + M'_8$ est un mélange de stéréoisomères géométriques donc ne présente pas d'activité optique.

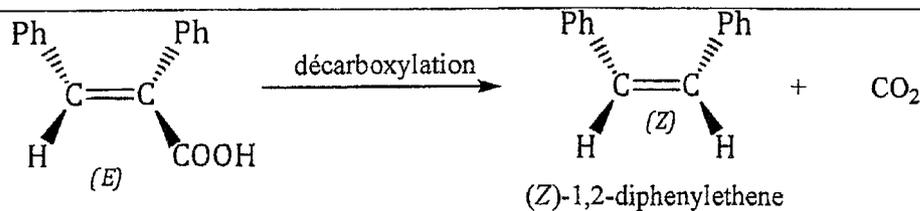
0,5

II-9) Donner le nom systématique du (Z)-stilbène.

(Z)-1,2-diphényléthène

0,25

II-10) Préciser la configuration de M_8 .



Selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog

- ❖ $-\text{COOH} > -\text{Ph}$ car $\text{C}[\text{O}, \text{O}, (\text{O}), \text{H}] > \text{C}[\text{C}, \text{C}, \text{C}, (\text{C})]$ et $\text{Z}(\text{O}) > \text{Z}(\text{C})$
- ❖ $-\text{Ph} > -\text{H}$ car $\text{Z}(\text{C}) > \text{Z}(\text{H})$

Si les deux groupes prioritaires sont du même côté % à $\text{C}=\text{C} \rightarrow$ la configuration est (Z)

Pour obtenir le Z stilbène il faut faire la réaction de décarboxylation à partir du composé M_8 ayant les groupes phényles du même côté \rightarrow c'est-à-dire de configuration (E)

0,5

FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE ORGANIQUE.