



**Concours Biologie - Géologie
Épreuve de Chimie**

Date : Mardi 03 juin 2008 Heure : 8^h Durée : 3h Nombre de pages : 6

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

Barème/20 Partie I : 4,5 pts Partie II : 2,5 pts Partie III : 7,0 pts Partie IV : 6,0 pts

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

Barème/20 Exercice : 3,5 pts Problème I : 7,5 pts Problème II : 9,0 pts

Cet énoncé comporte 6 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.
L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.



PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

Le calcium (du latin calx) constitue 1,5 % du nombre total d'atomes de la croûte terrestre.
À l'état naturel on le trouve essentiellement à l'état de carbonate de calcium (CaCO_3) qui se présente sous forme de calcaire et de craie.

Le calcium est un métal blanc argenté et assez dur, de densité 1,6 et de températures normales de fusion et d'ébullition respectives : $T_{\text{fus}} = 851^\circ\text{C}$ et $T_{\text{éb}} = 1440^\circ\text{C}$.

Données à 298 K

- Masses molaires atomiques du calcium $M_{\text{Ca}} = 40 \text{ g.mol}^{-1}$, de l'oxygène $M_{\text{O}} = 16 \text{ g.mol}^{-1}$ et de l'hydrogène $M_{\text{H}} = 1 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Numéro atomique du calcium : $Z_{\text{Ca}} = 20$.
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de calcium : $K_s(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 10^{-5,3}$.
- Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Planck : $h = 6,62 \cdot 10^{-34} \text{ J.s}$.
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \cdot 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.

Grandeurs thermodynamiques : $\Delta_f H^\circ$: enthalpie standard de formation, S° : entropie standard et C_p° : capacité calorifique molaire (supposée indépendante de T et P).

Composé	$\text{CaCO}_3(\text{s})$	$\text{CaO}(\text{s})$	$\text{CO}_2(\text{g})$
$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	-1207	- 635	- 394
$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	93	40	214
$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	111	48	46

Tournez la page S.V.P.

Partie I : L'élément calcium : (4,5 pts).

I-1) Donner la configuration électronique de l'atome de calcium dans son état fondamental.

I-2) Repérer la position (colonne et période) de l'élément calcium dans le tableau de classification périodique. A quelle famille d'éléments appartient-il ?

I-3) Le calcium solide existe sous deux formes cristallines notées α (cubique à faces centrées, stable pour $T \leq 723 \text{ K}$) et β (cubique centré, stable au dessus de 723 K).

- Dessiner la maille du calcium α et son contenu.
- Sachant que le paramètre de la maille est $a_\alpha = 5,59 \text{ \AA}$, calculer le rayon de l'atome de calcium.
- Représenter la projection cotée de la maille du calcium β et de son contenu sur le plan (001).
- En supposant que le rayon de l'atome de calcium est indépendant de la structure, calculer le paramètre a_β de la maille du calcium β .
- La valeur expérimentale de a_β est de $4,48 \text{ \AA}$. Que peut-on en conclure ?
- Calculer les masses volumiques ρ_α et ρ_β respectivement Ca_α et Ca_β . (Pour calculer ρ_β , utiliser la valeur expérimentale du paramètre de la maille).
- Déterminer le signe de la pente de la frontière entre les domaines d'existence des phases α et β dans le diagramme (P, T) du calcium.

Partie II : Solubilité de l'hydroxyde de calcium en solutions aqueuses : (2,5 pts).

L'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ est la base la moins coûteuse ; ce qui justifie sa grande utilisation dans de nombreux secteurs industriels.

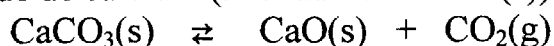
II-1) Établir l'expression de la solubilité de l'hydroxyde de calcium $\text{Ca}(\text{OH})_2$ dans l'eau à 298 K . Calculer sa valeur en mol.L^{-1} puis en g.L^{-1} .

II-2) Déterminer le pH d'une solution saturée en hydroxyde de calcium. Justifier l'approximation utilisée.

II-3) Que devient cette solubilité (en mol.L^{-1}) dans une solution molaire de chlorure de calcium ? Comment appelle-t-on ce phénomène ?

Partie III : Dissociation du carbonate de calcium : (7,0 pts).

On considère l'équilibre de dissociation du carbonate de calcium (la calcite $\text{CaCO}_3(\text{s})$) en oxyde de calcium (la chaux vive $\text{CaO}(\text{s})$) et dioxyde de carbone :



III-1) Calculer les grandeurs standard (enthalpie $\Delta_r H^\circ$, entropie $\Delta_r S^\circ$ et enthalpie libre $\Delta_r G^\circ$) de cette réaction de dissociation à 298 K .

III-2) Pouvait-on prévoir le signe de $\Delta_r S^\circ$? Justifier la réponse.

III-3) Donner les expressions de $\Delta_r H^\circ(T)$, $\Delta_r S^\circ(T)$ et $\Delta_r G^\circ(T)$ en fonction de la température et des C_p° . Effectuer les applications numériques correspondantes.

III-4) Donner l'expression puis calculer la variance de cet équilibre. Interpréter le résultat.

III-5) Établir l'expression de la pression partielle du dioxyde de carbone à l'équilibre en fonction de la température. Calculer sa valeur pour $T = 1100 \text{ K}$.

III-6) Dans un récipient de volume $V = 10 \text{ L}$, préalablement vidé d'air, on introduit $n = 0,1$ mole de CaCO_3 solide. La température est maintenue constante à $T = 1100 \text{ K}$.

- Déterminer la composition du système dans son état final. Calculer son affinité A . De quel type d'équilibre s'agit-il ?
- Lorsque l'équilibre précédent est atteint, on ajoute $n' = 0,1$ mole de $\text{CO}_2(\text{g})$. Quelle est la composition du système lorsque s'établit le nouvel état d'équilibre ? Quel est le type de cet équilibre ?

Partie IV : Théorie du champ cristallin : (6,0 points).

Le cobalt Co ($Z = 27$), de structure électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^7$ donne, en perdant trois électrons de valence, l'ion cobalt (III).

En présence de ligands, cet ion cobalt (III) forme des ions complexes octaédriques.

IV-1) Préciser pourquoi, dans un complexe octaédrique, les orbitales d sont séparées en deux groupes d'énergies différentes.

IV-2) Représenter schématiquement un diagramme traduisant la levée de dégénérescence des orbitales atomiques d .

IV-3) Les ions cobalt (III) donnent avec l'eau et l'ammoniac les complexes octaédriques respectifs suivants : $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$. Donner leurs noms systématiques.

IV-4) En admettant que l'eau est un ligand à champ faible et l'ammoniac un ligand à champ fort, représenter le remplissage des niveaux électroniques $3d$ des ions complexes.

IV-5) Indiquer les propriétés magnétiques des deux ions complexes étudiés et exprimer leurs moments magnétiques en magnéton de Bohr.

IV-6) On pose l'énergie molaire de stabilisation du champ cristallin (ESCC) la différence entre l'énergie molaire de la configuration dans le champ octaédrique et l'énergie molaire dans l'environnement sphérique équivalent.

Les énergies d'éclatement des champs octaédriques sont $\Delta_o = 274 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $\Delta'_o = 218 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'énergie d'appariement de deux électrons dans Co^{3+} est $P = 226 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

- Attribuer chaque énergie d'éclatement au complexe correspondant. Justifier.

Tournez la page S.V.P.

- b) Une solution aqueuse contenant des ions cobalt (III) en présence d'ammoniac est-elle colorée ? (On supposera que seul le complexe avec l'ammoniac se forme). Justifier en déterminant la longueur d'onde de la radiation lumineuse absorbée.
- c) Calculer l'ESCC pour les ions $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ et $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

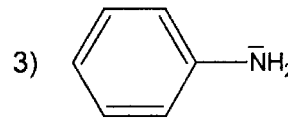
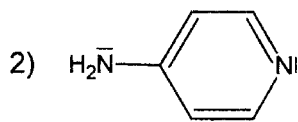
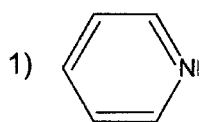
FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE.

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

Exercice : (3,5 pts).

- 1- On considère les valeurs de pKa suivantes : 4,63 ; 5,25 et 9,11.

En justifiant votre réponse, attribuer à chaque composé son pKa :

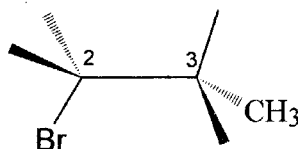


- 2- Quel est le site de protonation préférentiel dans le composé 2 (4-aminopyridine) ? Expliquer.

Problème I : (7,5 pts).

On considère le (2S, 3S)-2-bromo-3-méthylpentane **A**.

- 1- Compléter la représentation de CRAM suivante correspondant au stéréoisomère **A**.



- 2- Donner la projection de Newman de **A** selon l'axe des carbones $\text{C}^2 \rightarrow \text{C}^3$. S'agit-il d'une forme Erythro ou Thréo ?
- 3- **A** est traité par la soude dans l'acétone. On obtient un mélange de trois produits **B** ($\text{C}_6\text{H}_{14}\text{O}$) et $\text{C}_1 + \text{C}_2$ (de même formule brute C_6H_{12}). Sachant qu'il s'agit de réactions du second ordre et que C_1 est majoritaire par rapport à C_2 , détailler les mécanismes mis en jeu et indiquer les structures de **B**, C_1 et C_2 .

4- Quels types d'isomérisie présentent **B**, **C₁** et **C₂**? Donner leurs configurations.

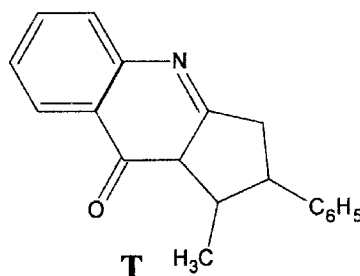
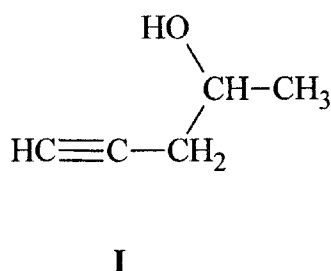
5- L'addition de BrOH sur (**C₁**) conduit à (**D₁**) + (**D₂**). On demande :

a- de représenter (**D₁**) et (**D₂**) dans l'espace et de détailler le mécanisme permettant leur obtention.

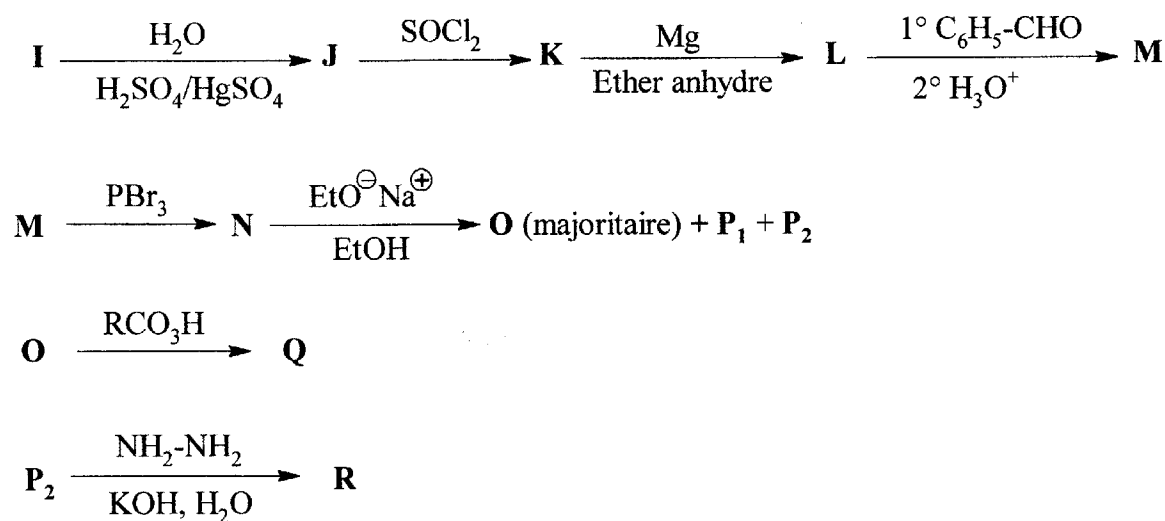
b- de préciser la relation stéréochimique qui les relie.

Problème II : (9,0 pts).

Les quinoléines trouvent d'importantes applications en pharmacologie. On se propose de synthétiser la quinoléine **T** à partir du composé **I**.



La suite réactionnelle suivante permet, entre autre, de synthétiser des composés pouvant servir à la préparation de la quinoléine **T** :



Sachant que :

- **O**, **P₁** et **P₂** sont de même formule brute $\text{C}_{12}\text{H}_{14}\text{O}$.
- **P₁** et **P₂** sont des produits cycliques.
- parmi les trois produits **O**, **P₁** et **P₂**, seuls **O** et **P₂** répondent positivement au test iodoforme.

Tournez la page S.V.P.

1- Donner le nom de **I** en nomenclature internationale.

2- Sans tenir compte de la stéréochimie des différentes réactions mises en jeu, on demande de :

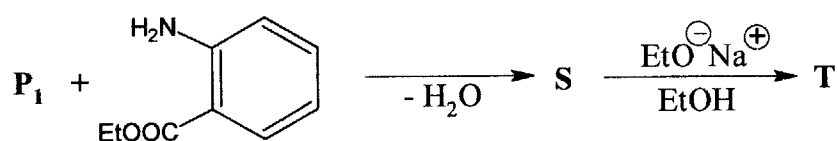
a- déterminer les structures de tous les produits synthétisés.

b- détailler les mécanismes de l'étape $N \rightarrow O + P_1 + P_2$.

3- Quel serait le produit majoritaire de la réaction $N \rightarrow O + P_1 + P_2$ si on utilisait comme base le tertiobutylate de potassium ($t\text{-BuO}^\ominus \text{K}^\oplus$) ? Expliquer.

4- Proposer un autre réactif permettant la transformation $P_2 \rightarrow R$.

P₁ est transformé en **T** grâce à la séquence réactionnelle suivante :



5- Déterminer la formule semi-développée de **S**.

On donne :

Numéros atomiques: H (Z=1) , C (Z=6) , O (Z=8), Br (Z=35).

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.

FIN DE L'ÉPREUVE.