



Concours Biologie - Géologie
Correction de l'épreuve de CHIMIE INORGANIQUE

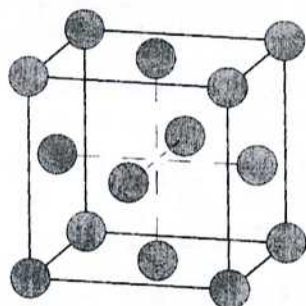
Partie I : L'élément calcium (4,5 pts)

I-1) Configuration électronique de l'atome de calcium : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$. 0,25

I-2) Position du calcium dans la classification périodique : 4^{ème} ligne, 2^{ème} colonne. 0,25

Le calcium appartient à la famille des alcalino-terreux. 0,25

I-3) a) Schéma de la maille de calcium α :



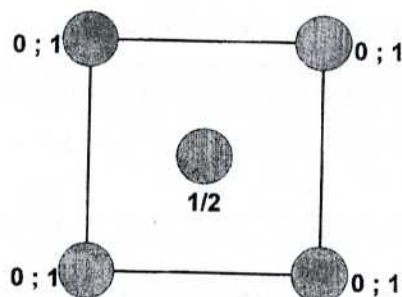
0,25

I-3) b) Le contact calcium - calcium a lieu selon les diagonales des faces, d'où :

$$a_{\alpha} \times \sqrt{2} = 4 R, \text{ soit : } R = \frac{2 \times \sqrt{2}}{4} a_{\alpha} = 1,98 \text{ \AA}.$$

0,5

I-3) c) Projection de la maille de calcium β sur le plan (001) :



0,5

I-3) d) Dans la forme cubique centré, le contact Ca-Ca se fait selon la diagonale du

cube, d'où : $a_{\beta} \times \sqrt{3} = 4 R, \text{ soit : } a_{\beta} = \frac{4 R}{\sqrt{3}} = 4,57 \text{ \AA}.$

0,5

I-3) e) a_{β} calculé $\neq a_{\beta}$ expérimental, donc le rayon dépend de la structure ; plus précisément, de la coordinence. (Le rayon augmente avec la coordinence).

0,25

I-3) f) Les structures α et β sont cubiques, donc :

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times V}$$

0,25

avec Z : la multiplicité (4 pour le CFC et 2 pour le CC), M : la masse molaire, N_A : le nombre d'Avogadro et V : le volume de la maille $V = a^3$, d'où : $\rho_\alpha = 1522 \text{ kg. m}^{-3} = 1,522 \text{ g. cm}^{-3}$ et $\rho_\beta = 1478 \text{ kg. m}^{-3} = 1,478 \text{ g. cm}^{-3}$.	0,5
I-3) g) Puisqu'on passe de Ca_α à Ca_β par élévation de la température, donc la transition allotropique $\alpha \rightarrow \beta$ est endothermique $\Delta_r H^\circ > 0$. Dans le diagramme (P, T), la frontière entre les domaines de stabilité des phases α et β est telle que : $\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta_r H^\circ}{T \times \Delta v}$ $\Delta v = v_\beta - v_\alpha$ étant la variation du volume molaire du calcium qui accompagne la transition allotropique ; or $\rho_\beta < \rho_\alpha$ donc $v_\beta > v_\alpha$, soit $\Delta v > 0$, d'où : $\frac{dP}{dT} > 0$.	1
Partie II : Solubilité de Ca(OH)_2 en solutions aqueuses : (2,5 pts).	
II-1) La réaction de dissolution s'écrit : $\text{Ca(OH)}_2(\text{s}) \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+}_{\text{aq}} + 2 \text{HO}^{-}_{\text{aq}}$ d'où, si l'on néglige les ions HO^{-} provenant de l'autoprotolyse de l'eau :	0,5
$K_s = [\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq.}} [\text{HO}^{-}]^2_{\text{éq.}} = s. (2s)^2 = 4s^3$ et $s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = 1,08. 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25
La masse molaire de Ca(OH)_2 est : $M = 74 \text{ g.mol}^{-1}$, d'où : $\tau = 1,08. 10^{-2} \times 74 = 0,799 \text{ g.L}^{-1} \approx 0,8 \text{ g.L}^{-1}$.	0,5
II-2) Si l'on néglige la réaction d'autoprotolyse de l'eau, on obtient, pour la solution saturée : $[\text{HO}^{-}] = 2s = 2,16. 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$; soit $\text{pH} = 14 + \log [\text{HO}^{-}] = 12,33$. Cette valeur montre que les ions HO^{-} provenant de la dissociation de l'eau sont bien négligeables, puisque : $[\text{HO}^{-}]_{\text{eau}} = [\text{H}_3\text{O}^{+}] = 10^{-12,33} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25
II-3) Lorsqu'on dissout Ca(OH)_2 dans une solution contenant préalablement des ions Ca^{2+} , la solubilité devient s' ; d'où à l'équilibre : $[\text{Ca}^{2+}]_{\text{éq.}} = 1 + s'$ et $[\text{HO}^{-}]_{\text{éq.}} = 2s'$. Or $s' < s \ll 1 \text{ mol.L}^{-1}$ donc : $K_s \approx 1 \times (2s')^2 = 4s'^2$ et $s' = \sqrt{\frac{K_s}{4}} = 1,12. 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$. Ce phénomène est connu sous le nom de l'effet de l'ion commun.	0,5
Partie III : Dissociation du carbonate de calcium : (7,0 pts).	
III-1) $\Delta_r H^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{CaO}) + \Delta_f H^\circ(\text{CO}_2) - \Delta_f H^\circ(\text{CaCO}_3) = + 178 \text{ kJ.mol}^{-1}$.	0,5
$\Delta_r S^\circ = S^\circ(\text{CaO}) + S^\circ(\text{CO}_2) - S^\circ(\text{CaCO}_3) = + 161 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.	0,5
$\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \times \Delta_r S^\circ = + 130022 \text{ J.mol}^{-1}$.	0,25
III-2) Le nombre de moles de gaz augmente donc le désordre augmente et l'entropie également, soit : $\Delta_r S^\circ > 0$.	0,25

<p>III-3) Les relations de Kirchhoff expriment les variations de l'enthalpie standard et l'entropie standard de la réaction avec la température, soit :</p> $\Delta_r H^\circ_T = \Delta_r H^\circ_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p^\circ) \times dT = 183066 - 17 \times T \quad (\text{J.mol}^{-1}).$ $\Delta_r S^\circ_T = \Delta_r S^\circ_{298} + \int_{298}^T (\Delta C_p^\circ) \frac{dT}{T} = 258 - 17 \times \ln T \quad (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}).$ $\Delta_r G^\circ_T = \Delta_r H^\circ_T - T \times \Delta_r S^\circ_T = 183066 - 275 \times T + 17 \times T \ln T.$	<p>0,5</p> <p>0,5</p> <p>0,5</p>
<p>III-4) La variance est donnée par la relation de Gibbs : $v = c - r + p - \phi$; avec :</p> <p>c : le nombre de constituants (3 : CaCO_3, CaO et CO_2), r : le nombre de relations (loi d'action de masse), p : le nombre de paramètres physiques (2 : T et P) et ϕ le nombre de phases (3 : 1 phase gazeuse et deux solides) ; d'où : $v = 3 - 1 + 2 - 3 = 1$.</p> <p>Donc on ne peut fixer qu'un seul paramètre intensif (la pression ou la température) sans changer la nature du système (3 phases : 2 solides et un gaz).</p>	<p>0,25</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>
<p>III-5) A $T = 1100 \text{ K}$, on a : $\Delta_r G^\circ = + 11523 \text{ J.mol}^{-1}$.</p> <p>La loi d'action de masse s'écrit : $\Delta_r G^\circ = - RT \ln K^\circ = - RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2}}{P^0}$</p> <p>d'où : $P_{\text{CO}_2} = P^0 \times \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ}{RT}\right)$ soit : $P_{\text{CO}_2} = 0,284 \text{ bar}$</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p>
<p>III-6) a) Initialement, on a introduit 0,1 mol de $\text{CaCO}_3(\text{s})$.</p> <p>Si on atteint l'équilibre, $P_{\text{finale}} = P_{\text{CO}_2\text{éq}} = 0,284 \text{ bar} = 28400 \text{ Pa}$.</p> <p>En assimilant CO_2 à un gaz parfait, on obtient : $n_{\text{CO}_2} = \frac{PV}{RT} = 0,031 \text{ mol}$;</p> <p>d'où à l'équilibre : 0,069 mol de CaCO_3, 0,031 mol de CO_2 et 0,031 mol de CaO.</p> <p>On a : $\pi = K^\circ$, donc une affinité chimique nulle. Il s'agit d'un équilibre dynamique.</p>	<p>0,5</p> <p>0,25</p> <p>0,25</p>
<p>III-6) b) Si on rajoute 0,1 mol de CO_2, le nombre de mol de CO_2 devient $n = 0,131$ et la pression de CO_2 sera : $P = \frac{nRT}{V} = 1,2 \text{ bar} > P_{\text{CO}_2\text{éq}}$. Le système doit évoluer dans le sens 2 (formation de CaCO_3 selon la réaction : $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightleftharpoons \text{CaCO}_3$).</p> <p>Le réactif en défaut étant CaO, la réaction s'arrête lorsqu'il aura totalement disparu.</p> <p>Dans le système, il y aurait alors : 0,1 mol CaCO_3 et 0,1 mol CO_2.</p> <p>On aura donc : $P_{\text{CO}_2\text{finale}} = 0,915 \text{ bar} > P_{\text{CO}_2\text{éq}}$.</p> <p>Il s'agit d'un équilibre statique.</p>	<p>0,5</p> <p>0,5</p>

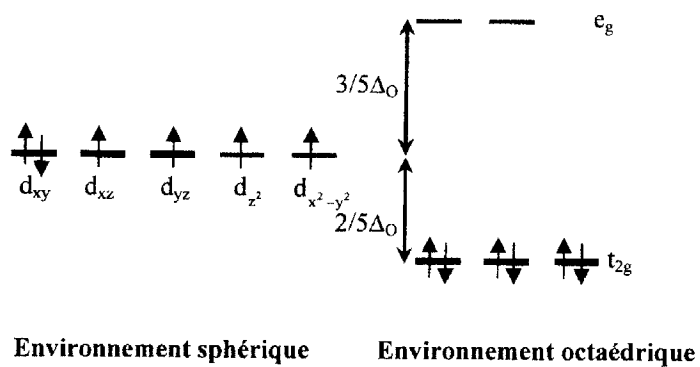
Partie IV : Théorie du champ cristallin : (6,0 pts).

IV-1) Dans l'ion isolé, les 5 orbitales d sont au même niveau énergétique, car d'après la règle de Klechkowski, l'énergie des orbitales est fonction uniquement des deux

<p>premiers nombres quantiques n et ℓ. Dans un environnement octaédrique, les orbitales d_{z^2} et $d_{x^2-y^2}$ (dirigées selon les axes x, y et z) subissent, de la part des doublets des ligands, des répulsions plus importantes que les orbitales d_{xy}, d_{xz} et d_{yz} (dirigées selon les diagonales). On obtient ainsi 2 groupes d'orbitales distincts, correspondant au niveau t_{2g} (3 orbitales) et e_g (2 orbitales), avec $t_{2g} < e_g$. La différence des énergies de ces deux niveaux est désignée par Δ_o, éclatement du champ octaédrique. Il s'agit d'une levée partielle de dégénérescence.</p>	1				
<p>IV-2) On a alors les diagrammes énergétiques suivants, relatifs à l'ion isolé et à l'ion placé dans un champ de ligands à symétrie octaédrique.</p> <div style="text-align: center;"> </div>	0,5				
<p>IV-3) $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$: ion hexaaqua cobalt (III). $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$: ion hexaammine cobalt (III).</p>	0,25 0,25				
<p>IV-4) La structure de l'ion cobalt (III) est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$.</p> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <tr> <td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p>L'eau étant un ligand à champ faible, donc la répartition des 6 électrons d dans l'ion complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est :</p> </td><td style="width: 50%; padding: 5px;"> <p>L'ammoniac est un ligand à champ fort, donc, pour le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, les 6 électrons d se répartissent ainsi:</p> </td></tr> <tr> <td style="text-align: center; padding: 10px;"> <p>Champ faible</p> </td><td style="text-align: center; padding: 10px;"> <p>Champ fort</p> </td></tr> </table>	<p>L'eau étant un ligand à champ faible, donc la répartition des 6 électrons d dans l'ion complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est :</p>	<p>L'ammoniac est un ligand à champ fort, donc, pour le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, les 6 électrons d se répartissent ainsi:</p>	<p>Champ faible</p>	<p>Champ fort</p>	0,25 0,25
<p>L'eau étant un ligand à champ faible, donc la répartition des 6 électrons d dans l'ion complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ est :</p>	<p>L'ammoniac est un ligand à champ fort, donc, pour le complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, les 6 électrons d se répartissent ainsi:</p>				
<p>Champ faible</p>	<p>Champ fort</p>				
<p>IV-5) Si n est le nombre d'électrons célibataires, le moment magnétique vaut :</p> $\mu = \sqrt{n(n+2)} \mu_B \quad \text{où } \mu_B \text{ est le magnéton de Bohr.}$ <p>Pour le complexe avec l'eau, $n = 4$, soit : $\mu = 4,90 \mu_B$ (il est donc paramagnétique). Le deuxième complexe (avec l'ammoniac) est diamagnétique : $n = 0$ et $\mu = 0$.</p>	0,5 0,5				

<p>IV-6) a) Pour un champ fort on a : $\Delta_o > P$, alors que, pour un champ faible : $\Delta_o < P$. Donc $\Delta_o = 274 \text{ kJ. mol}^{-1}$ correspond à NH_3 et $\Delta'_o = 218 \text{ kJ. mol}^{-1}$ correspond à H_2O.</p>	<p>0,25</p>
<p>IV-6) b) Lorsqu'il y a absorption d'énergie par le complexe, un électron passe du niveau t_{2g} au niveau e_g. L'énergie absorbée est donc égale à l'éclatement du champ octaédrique Δ_o; d'où : $E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} = \frac{\Delta_o}{N_A}$; soit alors :</p> $\lambda = \frac{N_A hc}{\Delta_o} = \frac{6,02 \times 10^{23} \times 6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{274 \times 10^3} = 4363 \times 10^{-10} \text{ m} = 436,3 \text{ nm.}$ <p>Le spectre visible s'étend de 400 à 800 nm, donc la solution est colorée. (La solution absorbe le jaune-vert, donc paraît violette).</p>	<p>0,5 0,25</p>
<p>IV-6) c) Le champ sphérique équivalent est tel que l'énergie totale des 5 orbitales « d » soit la même pour l'environnement octaédrique (3 orbitales t_{2g} et 2 orbitales e_g; séparées de Δ_o) et dans l'environnement sphérique (un seul niveau énergétique); d'où :</p> <div style="text-align: center;"> <p>Environnement sphérique Environnement octaédrique</p> </div> <p>Pour l'ion complexe $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, (ligand à champ faible), on a :</p> <div style="text-align: center;"> <p>Environnement sphérique Environnement octaédrique</p> </div> <p>d'où : $E_{\text{octa}} = 4 E_{t_{2g}} + P + 2 E_{e_g} = 6 E_{t_{2g}} + P + 2 \Delta'_o$ et : $E_{\text{sphé}} = 6 E_s + P = 6 (E_{t_{2g}} + \frac{2}{5} \Delta'_o) + P = 6 E_{t_{2g}} + 2,4 \Delta'_o + P$ soit : $E_{\text{SCC}} = E_{\text{octa}} - E_{\text{sphé}} = -0,4 \Delta'_o = -87,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$.</p>	<p>0,5 0,5</p>

Pour l'ion complexe $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$, (ligand à champ fort), on a :



0,5

d'où : $E_{\text{octa}} = 6 E_{t_{2g}} + 3 P$

et : $E_{\text{sphé}} = 6 E_s + P = 6 (E_{t_{2g}} + \frac{2}{5} \Delta_o) + P = 6 E_{t_{2g}} + 2,4 \Delta_o + P$

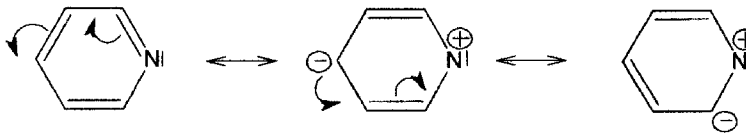
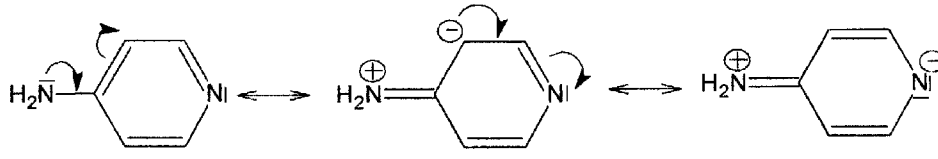
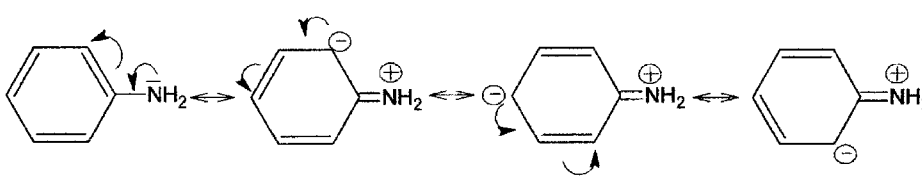
soit : $ESCC = E_{\text{octa}} - E_{\text{sphé}} = 2 P - 2,4 \Delta_o = - 205,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

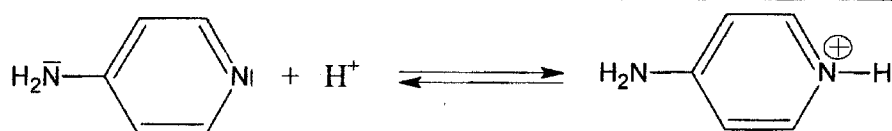


Concours Biologie-Géologie Correction de l'épreuve de Chimie Organique



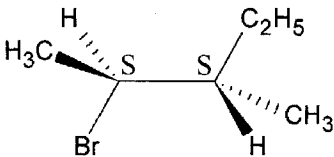
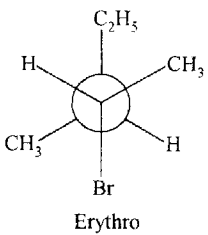
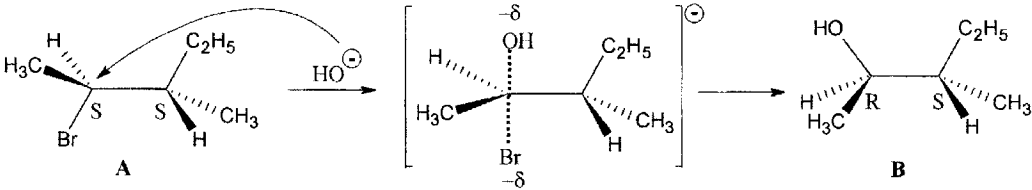
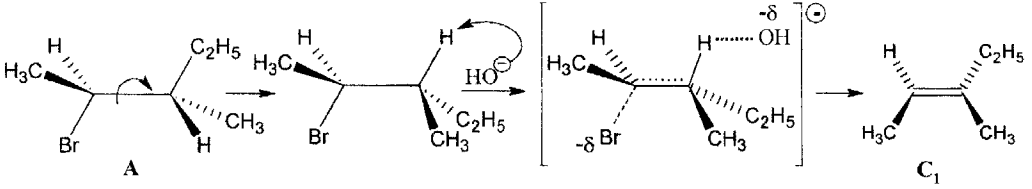
EXERCICE (3,5 pts)

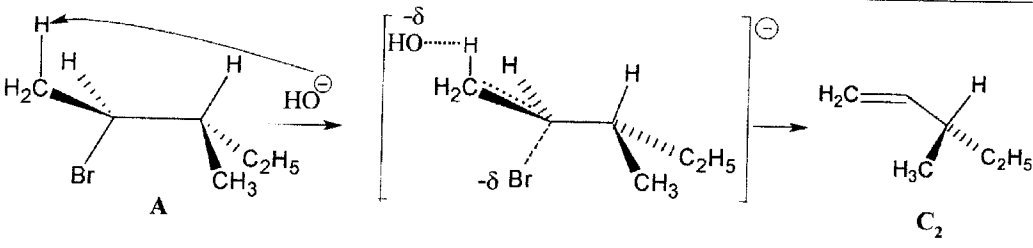
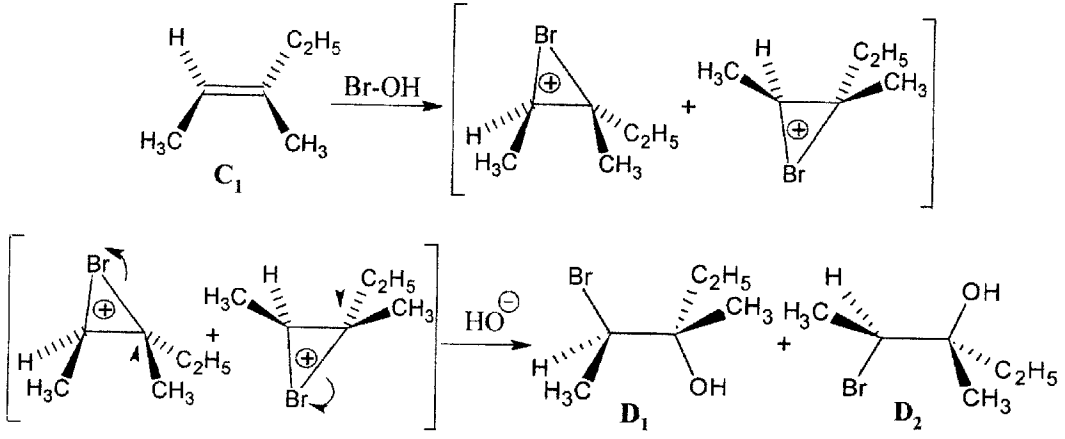
Question	Correction	Barème
1-	<p>Interprétation :</p> <p>Dans la pyridine 1, le doublet de l'azote n'est pas engagé dans la conjugaison :</p> 	0,5 pt
	<p>Dans la 4-aminopyridine 2, l'effet mésomère +M du groupe amino augmente la densité électronique sur l'azote du cycle.</p> 	0,5 pt
	<p>Pour l'aniline 3, le doublet de l'azote participe à la conjugaison :</p> 	0,5 pt
	<p>Attribution des pKa :</p> <p>1 : 5,25 2 : 9,11 3 : 4,63</p>	1,5 pt
2	<p>Le doublet de l'azote du groupe amino n'est pas disponible puisqu'il est engagé dans la conjugaison et seul l'azote du cycle est protoné.</p>	0,5 pt



Si la protonation est juste mais n'est pas justifiée → 0,25pt uniquement

PROBLEME I (7,5 pts):

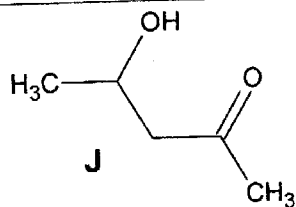
Q	Correction	Barème
1		C2 : 0,25 pt C3 : 0,25 pt
2	 <p>Erythro</p>	PN : 0,5 pt Erythro: 0,25 pt
3	<p>Réactions du second ordre : $\text{S}_{\text{N}}2/\text{E}2$</p> <p>B : produit de substitution $\text{S}_{\text{N}}2$</p>  <p>C₁ et C₂ : produits d'élimination $\text{E}2$</p> <p>H et Br coplanaires et antiparallèles</p> 	Mécanisme : 0,5 pt Structure : 0,25 pt Mécanisme : 0,5 pt Structure : 0,25 pt Mécanisme :

	 <p>La réponse est considérée comme fausse si l'attribution de C_1 et de C_2 est inversée et seul le mécanisme sera noté dans ce cas.</p>	0,5 pt Structure : 0,25 pt
4	<p>B : Isomérie optique. Carbone 2 : "R". Carbone 3 : "S".</p> <p>C₁ : Isomérie géométrique. Configuration " E "</p> <p>C₂ : Isomérie optique. Configuration absolue "S"</p>	isomérie : 0,25 pt Config : 2*0,25pt isomérie : 0,25 pt Config : 0,25 pt isomérie : 0,25 pt Config : 0,25 pt
5-a	 <p>D₁ et D₂ : deux énantiomères</p>	Mécanisme : 1 pt D₁ : 0,5 pt D₂ : 0,5 pt
5-b		Séré : 0,25 pt

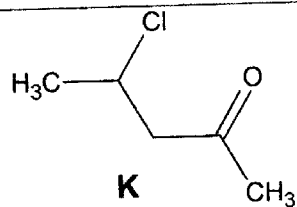
PROBLEME II (9 pts):

Question	Correction	Barème
1	I: Pent-4-yn-2-ol	0,5 pt

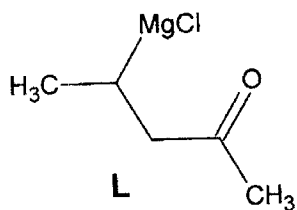
2-a



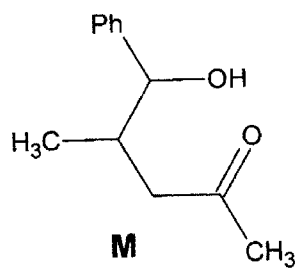
J : 0,5 pt



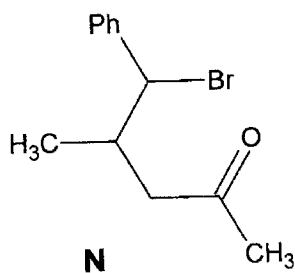
K : 0,5 pt



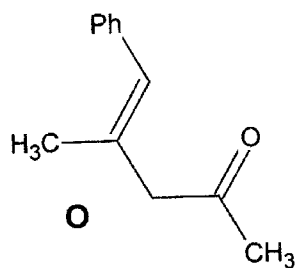
L : 0,5 pt



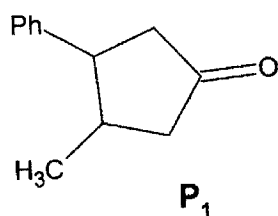
M : 0,5 pt



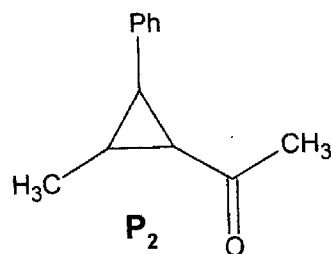
N : 0,5 pt



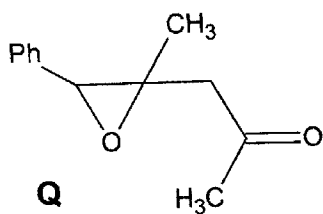
O : 0,5 pt



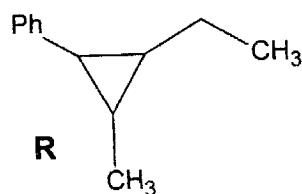
P₁ : 0,5 pt



P₂ : 0,5 pt

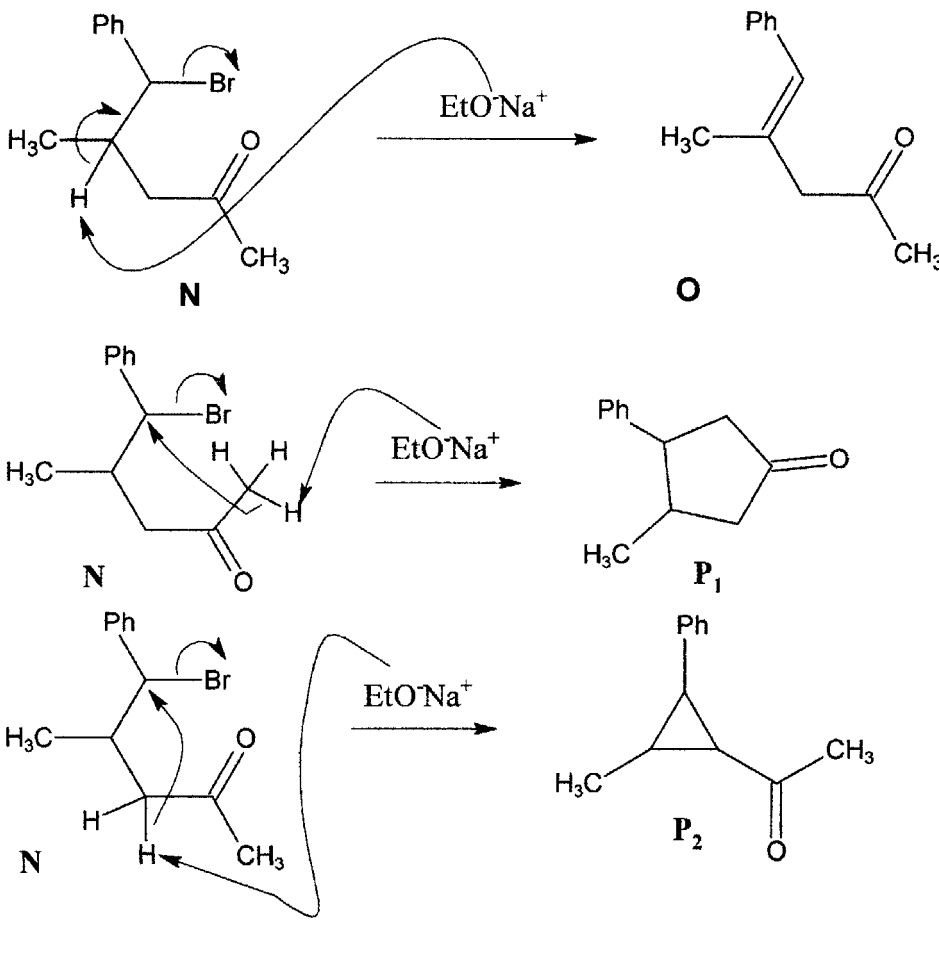
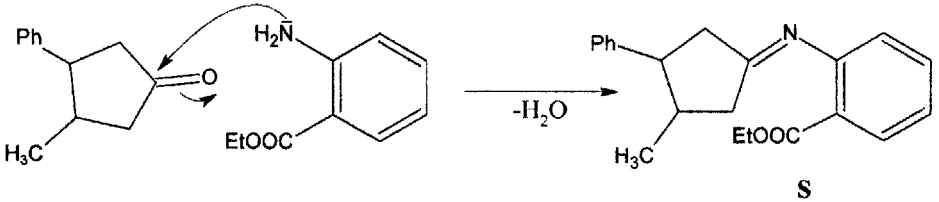


Q : 0,5 pt



R : 0,5 pt

Pour les produits **P₁** et **P₂** la réponse est considérée comme fausse si l'attribution est inversée

2-b	 <p>Reaction scheme showing the reaction of a substituted cyclohexanone with EtO^-Na^+ to form three products (O, P_1, P_2) via different pathways (N).</p>	<p>Mécanisme : 0,75 pt</p> <p>Mécanisme : 0,75 pt</p> <p>Mécanisme : 0,75 pt</p>
3	<p>Si la base utilisée est une base encombrée (t-BuOK) elle arrache le proton le plus dégagé et le produit majoritaire sera P_1.</p>	<p>Pdt majoritaire : 0,25 pt Explication : 0,25 pt</p>
4	<p>Cette réaction est une réduction de Wolf-Kischner. Une réduction équivalente, celle de Clemmensen, utilise comme réactif $\text{HCl} / \text{Zn}, \text{Hg}$</p>	<p>0,25 pt</p>
5	 <p>Reaction scheme showing the condensation of a substituted cyclopentanone with $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOEt}$ to form product S with the loss of H_2O.</p>	<p>$\text{S} : 0,5 \text{ pt}$</p>