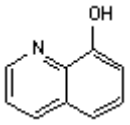
ÉPREUVE DE CULTURE SCIENTIFIQUE

CHIMIE

EXERCICE 1



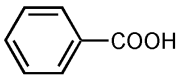
1 On étudie quelques propriétés de l'oxine OxH :

1.1 La littérature indique l'existence de deux réactions acido-basiques impliquant l'oxine en solution aqueuse, de constantes acido-basiques respectivement égales à 10^{-5} et $10^{-9,8}$ à 20°C. Écrire les réactions acido-basiques correspondantes.

1.2 On introduit 1,45 g d'oxine dans une fiole jaugée que l'on complète à 200 mL avec une solution aqueuse 0,1 mol L^{-1} d'acide chlorhydrique (HCl). On prélève 20 mL de la solution obtenue que l'on titre par une solution aqueuse 0,2 molL^{-1} d'hydroxyde de sodium (NaOH) en relevant le pH après addition d'un volume *v* de soude. La courbe pH = f(*v*) présente trois équivalences. Représenter et interpréter l'allure de la courbe obtenue.

1.3 On reproduit le titrage effectué au paragraphe 1.2 en ajoutant 50 mL de chloroforme ($CHCl_3$) et en agitant avant le début des additions successives de soude. Cette fois-ci, on observe sur la courbe pH(*v*) un saut unique de pH. Interpréter le résultat observé. On donne le coefficient de partage K de l'oxine entre l'eau et le chloroforme égal à 800 à 20°C.

2 On étudie la solubilité de l'acide benzoïque en solution aqueuse :



On obtient les résultats suivants :

Température / K	Ln [Solubilité/1 mol L^{-1}]
295	-3,62
305	-3,31

2.1 À l'aide de la relation de van't Hoff, extraire des données précédentes la valeur de l'enthalpie standard de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau, $\Delta_{s \rightarrow sol}H°$, supposée constante dans l'intervalle de températures considéré. (Constante des gaz R = 8,32 $JK^{-1}mol^{-1}$)

2.2 Déterminer les enthalpies libres standard de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau, $\Delta_{s\rightarrow sol}G°(T)$, à 273 K, 283 K et 293 K. En déduire la valeur de l'entropie standard de dissolution de l'acide benzoïque dans l'eau, $\Delta_{s\rightarrow sol}S°$, supposée constante dans l'intervalle de températures considéré.

2.3 On donne les enthalpie et entropie standard de la réaction de sublimation de l'acide benzoïque respectivement égales à $\Delta_{s\rightarrow g}H° = 89{,}5\ kJmol^{-1}$ et $\Delta_{s\rightarrow g}S° = 226{,}6\ JK^{-1}mol^{-1}$ à la température de sublimation égale à 395 K. En déduire une évaluation des enthalpie $\Delta_{g\rightarrow sol}H°$ et entropie $\Delta_{g\rightarrow sol}S°$ standard de solvatation de l'acide benzoïque dans l'eau à 293 K.

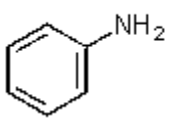
2.4 Quelles remarques vous inspirent la comparaison des valeurs

a) de $\Delta_{s\rightarrow sol}H°$ et de $\Delta_{g\rightarrow sol}H°$?

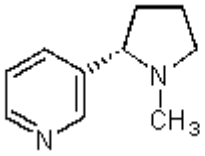
b) de $\Delta_{s\rightarrow sol}S°$ et de $\Delta_{g\rightarrow sol}S°$?

3 Propriétés acido basiques de molécules organiques

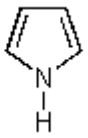
3.1 Comparer la basicité des molécules suivantes. Commenter.



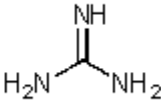
aniline



nicotine

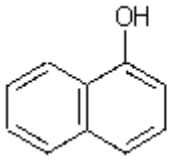


pyrrole

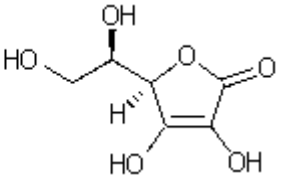


guanidine

3.2 Justifier l'acidité importante des deux molécules suivantes par rapport à des alcools aliphatiques tels que l'éthanol par exemple.

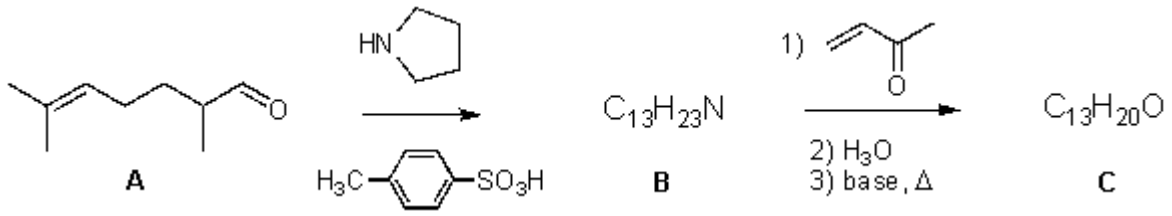


naphtol



acide ascorbique

3.3 Donner tous les mécanismes des réactions successives qui permettent de passer de l'aldéhyde **A** au produit **C**.



EXERCICE 2

1 Propriétés atomiques

1.1 Donner la configuration électronique des atomes suivants dans leur état fondamental :

Sc (Z = 21); V (Z = 23); Cr (Z = 24) ; Cu (Z = 29) ; Ga (Z = 31).

1.2 En comparant les réponses fournies à la question **1.1**, discuter l'origine des " anomalies " éventuelles de remplissage des couches électroniques.

1.3 Quel est l'état ionique normalement trouvé pour Sc et Ga ? Justifier.

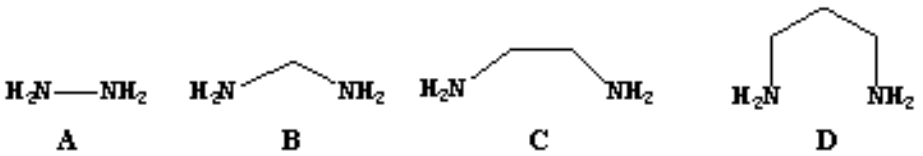
1.4 La tendance d'un ion métallique à former des composés de degrés d'oxydation élevés décroît le long de la première série des éléments de transition. Expliquer.

2 Structure

Les amines sont de bons ligands pour de nombreux métaux de transition. Les complexes de type $[M(NH_3)_6]^{n+}$sont nombreux et bien connus.

2.1

2.2 : Il existe aussi des ligands amines qui peuvent se lier au cation métallique par deux atomes d'azote (N) comme par exemple les ligands L_2 : **A** à **D** : ce sont des ligands chélates.



Le cation métallique forme des cycles lorsqu'il est complexé par ces ligands chélates.

2.2.1 Quelle taille de cycle est-elle favorisée dans la famille des hydrocarbures cycliques ? Justifier.

2.2.2 Par comparaison, quelle serait la taille de cycle la plus favorable dans un complexe hexacoordonné impliquant des ligands chélates ?

2.3 Les données thermodynamiques suivantes mettent en évidence un effet de stabilisation appelé " effet chélate ". Proposer une explication de cet effet.

(1) $[Cu(H_2O)_6]^{2+} + 2\ NH_3 \rightarrow [Cu(H_2O)_4(NH_3)_2]^{2+} + 2H_2O$

$\Delta_1H° = -46\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta_1S° = -8.4\ JK\ mol^{-1}$

(2) $[Cu\ (H_2O)_6]^{2+} + H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2 \rightarrow [Cu(H_2O)_4\ (H_2N\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}NH_2)]^{2+} + 2H_2O$

$\Delta_2H° = -54\ kJ\ mol^{-1}$; $\Delta_2S° = +23\ JK\ mol^{-1}$

3 L'azote

3.1 L'azote peut exister dans une large gamme de degrés d'oxydation.

3.1.1 En se limitant aux hydrures et aux oxydes d'azote, donner la gamme des degrés d'oxydation possibles et citer à chaque fois un exemple.

3.1.2 L'ammoniac NH_3 peut réagir avec l'oxygène (O_2) pour former NO et H_2O. Écrire l'équation chimique correspondante. A quelle catégorie appartient une telle réaction ?

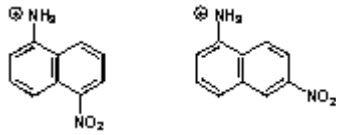
3.2.1 La molécule de NO est paramagnétique à l'état gazeux. En donner une raison très simple. Écrire la structure de Lewis qui décrit le mieux cette molécule.

3.2.2 A l'état solide, le monoxyde d'azote donne un composé diamagnétique de masse molaire relative égale à 60. Proposer en la justifiant une structure de Lewis pour ce composé (masses molaires relatives : N = 14; O = 16).

EXERCICE 3 (Conseillé pour les candidats de la discipline secondaire)

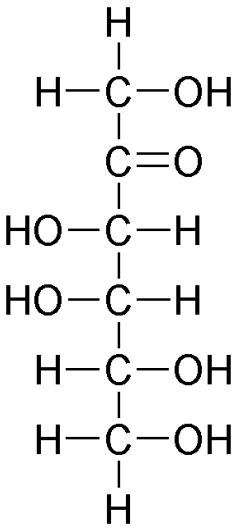
1 : Quelles réactions chimiques peuvent se produire si on met l'éthanol (CH_3CH_2OH) en présence d'acide sulfurique concentré (H_2SO_4) ? Donner des arguments mécanistiques.

2 : Discuter l'acidité relative des deux composés **A** et **B** en solution.



A **B**

3 : La formule suivante présente la forme linéaire du D-(-)-fructose en projection de Fischer.



3.1 : Donner la configuration absolue de chaque centre asymétrique.

3.2 : En solution, le D-(-)-fructose existe principalement sous forme cyclique. Discuter les propriétés des formes linéaire et cycliques (nature, stabilité,...), ainsi que le mécanisme d'interconversion entre ces deux formes. Comment pourrait-on empêcher ces interconversions et comment le prouver ?

3.3 : Représenter les conformères cycliques les plus stables. Commenter.

3.4 : Quels produits peut-on obtenir lors de la réduction du groupe carbonyle du fructose ? Comment peut-on les distinguer ?

4 : La formule brute de la pyrite est FeS_2. Le degré d'oxydation du fer est II.

4.1 : Justifier le degré d'oxydation du fer dans ce composé.

4.2 Dans un processus industriel, on chauffe la pyrite dans un flux d'air. On obtient un oxyde de soufre de degré d'oxydation (+IV) ainsi qu'un oxyde de fer. Écrire l'équation chimique correspondante et donner le degré d'oxydation du fer dans l'oxyde obtenu.

4.3 L'oxyde de soufre de degré d'oxydation (+IV) obtenu lors de la réaction précédente peut être oxydé de nouveau par le dioxygène (O_2) en présence d'un catalyseur. Dessiner la structure de Lewis du dernier oxyde produit. Dans ce composé, le soufre satisfait-il à la règle de l'octet ? Commenter. À l'état solide, cet oxyde existe sous la forme d'une espèce chimique de masse molaire relative égale à 240. Proposer une structure moléculaire pour cette espèce (masses atomiques relatives : S = 32 ; O = 16).

5 L'or métallique cristallise en réseau " cubique face centré ". La longueur d'une cellule cubique *(a)* est 4 Å. La masse atomique de l'or est 197.

Donner un ordre de grandeur :

5.1 : de la plus courte distance entre deux atomes d'or.

5.2 : de la masse volumique (ou de la densité) de l'or.

Lexique

FRANÇAIS	ANGLAIS	ALLEMAND	ITALIEN	ESPAGNOL
allure de la courbe	shape of the curve	Kurvenform	forma della curva	forma de la curva
coefficient de partage	partition coefficient	Verteilungskoeffizient	Coefficiente di ripartizione	coeficiente de distributión
Décroître (décroit)	to decrease	abnehmen	diminuire	decrecer
déduire	deduce	schlussfolgern	dedurre	deducir
degré d'oxydation	oxydation state	Oxydationsstufe	stato di ossidazione	grado de oxidación
état fondamental	ground state	Grundzustand	stato fondamentale	estado fundamental
fiole jaugée	volumetric flasc	Messkolben	matraccio tarato	maraz afrado
formule brute	empirical formula	Summenformel	formula bruta	formula empirica
gamme	range	Bereich	gamma	rango
relever *(en relevant le pH)*	to measure	messen	misurare	medir
remplissage des couches électroniques	occupation of the electronic layers	Besetzung der Elektronenschalen	Riempimento dei livelli elettronici	ocupación de las capas electrónicas
solubilité	solubility	Löslichkeit	solubilità	solubilidad
solution aqueuse	aqueous solution	wässrige Lösung	soluzione acquosa	disolución aquosa
soude	aqueous sodium	hydroxide solution	Natronlauge – soda	hidróxido de sodio

Retour