

Concours d'entrée aux écoles vétérinaires 1999

CHIMIE

(Option générale)

Durée : 3 heures

Ce sujet comporte deux parties indépendantes.

Il est fortement conseillé aux candidats de prendre connaissance de la totalité du sujet et des commentaires éventuels.

Il sera tenu le plus grand compte de la qualité de la présentation et des schémas. Chaque question précisément posée demande une réponse précise : toute affirmation non justifiée dans le contexte proposé ne sera pas retenue.

Tous les résultats doivent être clairement justifiés.

L'utilisation de la calculatrice est autorisée.

Remarque : l'énoncé était accompagné d'un document présentant les pics d'absorption infra-rouge de fonctions organiques : ce document n'est pas reproduit ici.

CHIMIE GENERALE

Les cinq exercices sont indépendants .

On donne :

$$\begin{aligned}\Delta_f H^\circ (\text{HCl(g)}= 298\text{K}) &= - 92,3 \text{ kJ mol}^{-1} \\ S^\circ (\text{HCl(g)}, 298\text{K}) &= 187 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ S^\circ (\text{H}_2(\text{g}), 298\text{K}) &= 131 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ S^\circ (\text{Cl}_2 (\text{g}), 298\text{K}) &= 23 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ \Delta_r H^\circ &= -113 \text{ kJ mol}^{-1} \quad \text{réaction (0)} \\ \Delta_r S^\circ &= - 129 \text{ J mol}^{-1} \quad \text{réaction (0)} \\ R &= 8,31 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \\ (\text{g}) : \text{gaz} ; (\text{s}) : \text{solide} .\end{aligned}$$

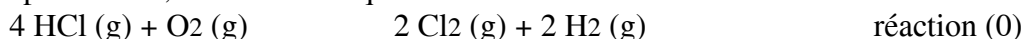
EXERCICE N° 1

1°) Déterminer l'entropie et l'enthalpie libre molaires standard de formation du chlorure d'hydrogène HCl gazeux à 298 K.

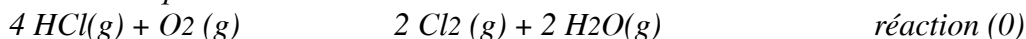
2°) Quelle est la variation d'énergie interne de cette réaction dans les mêmes conditions ?

EXERCICE N°2

A la température T , on effectue l'équilibre de Deacon :



Ceci est l'énoncé tel qu'il apparaissait dans le sujet original : il y avait une erreur d'énoncé. Le jury a pris en compte cette erreur. L'équation exacte aurait dû être :



Le corrigé tiendra compte de cette equation.

Le mélange initial est équimolaire en HCl et O₂ .

La pression totale est fixée à 1 bar .

Soit x le rapport de la quantité de matière (exprimée en moles) de HCl disparu à l'équilibre sur la quantité de matière (exprimée en moles) de HCl initial . On mesure x = 0,8 .

1) Exprimer la constante d'équilibre K(T) en fonction de x et la calculer.

2) Calculer la température à laquelle s'effectue cette réaction .

3) Quelle serait l'influence d'une augmentation de température sur le déplacement de cet équilibre ? Justifiez votre réponse .

EXERCICE N°3

Dans une solution aqueuse d'acide chlorhydrique de concentration $c \text{ mol L}^{-1}$ sont immergées :

- une électrode à dihydrogène formée d'un fil de platine autour duquel arrive un courant de dihydrogène à la pression $p(\text{H}_2)$
- une électrode d'argent recouverte de chlorure d'argent AgCl solide .

On donne : $E_0(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2) = 0,00 \text{ V}$

$E_0(\text{Ag}^+/\text{Ag}) = 0,80 \text{ V}$

1°) a- Ecrire les équations d'oxydoréduction aux 2 électrodes correspondant aux deux couples: $(\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2(\text{g}))$ et $\text{AgCl}(\text{s})/\text{Ag}(\text{s})$.

b- Ecrire le bilan réactionnel de la pile .

2°) a- Exprimer le potentiel de chaque électrode .

b- En déduire la force électromotrice de la pile en fonction de c , $p(\text{H}_2)$, et K_s , produit de solubilité de AgCl .

c- Quelles sont les polarités de la pile ?

3°) Pour $c = 1,00 \text{ mol L}^{-1}$ et $p(\text{H}_2) = 1,00 \text{ bar}$, la force électromotrice de cette pile est de $0,22 \text{ V}$.

En déduire la valeur de $K_s(\text{AgCl})$.

(On prendra : $2,3 \text{ RT/F} = 0,06 \text{ V}$).

EXERCICE N°4

I) A 10 mL d'une solution aqueuse saturée de chlorure d'argent AgCl de $pK_s = 10$, on ajoute $1,00 \times 10^{-3} \text{ mole}$ de chlorure de sodium NaCl solide, à volume constant .

1° Calculer la solubilité de AgCl dans l'eau pure avant addition de NaCl .

2° Que devient cette solubilité par addition de NaCl ? Calculez -la .

n

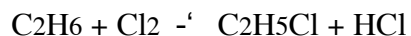
II) Dans 1 litre d'eau , on introduit $1,00 \times 10^{-2} \text{ mole}$ de AgCl que l'on veut redissoudre par addition d'ammoniac NH_3 .

Combien de moles de NH_3 faudra-t-il ajouter pour que la solution redevienne limpide ? On suppose que le volume reste constant .

Soit K_d la constante de dissociation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$ On donne : $pK_d = 7,2$.

EXERCICE N° 5

La monochloration de l'éthane est une réaction totale :



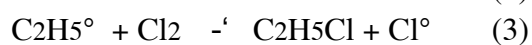
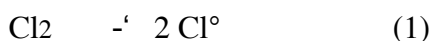
Cette réaction a été étudiée à température et volume constants, pour lesquels tous les constituants sont gazeux.

1°) Exprimer la vitesse de la réaction par rapport aux réactifs et aux produits.

2°) On a montré expérimentalement que cette réaction admet un ordre "a" par rapport au dichlore et "b" par rapport à l'éthane.

a) Ecrire la loi de vitesse de la réaction (k est la constante de vitesse).

Soit le mécanisme proposé :



Les constantes de vitesse de chacune de ces étapes sont : k_1 , k_2 , k_3 , k_4 .

On pourra appliquer aux intermédiaires réactionnels le principe de Bodenstein.

b) Etablir la loi de vitesse de la réaction selon ce mécanisme.

c) Donner les expressions de a, b et k.

3°) A la température à laquelle on travaille : $k_1/k_4 = 5,3 \times 10^{-23} \text{ mol.L}^{-1}$ et $k_2 = 4,2 \times 10^{10} \text{ L.mol}^{-1}.\text{s}^{-1}$.
Calculer k en précisant son unité.

CHIMIE ORGANIQUE

Les composés étudiés se comportent comme des composés monofonctionnels vis à vis des réactions envisagées. Pour l'étude des mécanismes réactionnels, on ne considère que la fonction mise en jeu. Les exercices I et II sont indépendants.

Exercice I

Préparation de l'alkéran, médicament utilisé dans le traitement de tumeur de moelle osseuse (mvélome).

1° La (S)-phénylalanine (acide (S)-2-amino-3-phénylpropanoïque) est mise à réagir avec l'éthanol en présence d'acide sulfurique pour former le composé A.

- a- Représenter le produit de départ en représentation de Cram:
- b- Trouver A.
- c- Donner l'équation-bilan de cette réaction.

2° A est traité par le chlorure d'éthanoyle en présence de pyridine (base faible) pour former B.

Le composé B est soumis alors à l'action de l'acide nitrique concentré en présence d'acide sulfurique concentré pour former majoritairement le produit C.

- a- Trouver B et C .
- b- Quel est le rôle de la pyridine dans la formation de B?

3° On réduit C par un mélange fer-acide chlorhydrique pour, après neutralisation, former D qui présente les caractéristiques infra rouge suivantes:

Des bandes fortes vers 1730 cm^{-1} ; 1680 cm^{-1} ; deux bandes moyennes vers 3240 cm^{-1} et 3280 cm^{-1} une bande forte vers 820 cm^{-1} .

- a- Trouver D.
- b- Interpréter les bandes à 3240, 3280 et 820 cm^{-1} .

4°-On additionne l'acide hypochloreux HClO sur l'éthylène pour obtenir E. On fait réagir deux moles de E par mole de D pour former F. Par l'action de deux moles de pentachlorure de phosphore (agent chlorurant) par mole de F on obtient G . G, enfin, est hydrolysé totalement en milieu acide pour former l'alkéran H, de l'éthanol et de l'acide éthanoïque.

- a- Trouver E, F, G et H.
- b- L'alkéran est-il un stéréoisomère particulier? Si oui, le préciser. Si non, à quelle étape a été perdue la spécificité stéréochimique?

Numéros atomiques de quelques éléments: H: 1; C: 6; N: 7; O: 8

Exercice II

Préparation de l'a synéphrine, médicament sympathomimétique de type adrénaline utilisé dans les cas de défaillance cardiaque, syncope ou d'état asthénique post opératoire

1°- Le phénol est dissous dans une solution de soude pour donner le composé A. A réagit avec l'iodométhane pour fournir B.

Trouver A et B.

2°- Par action du chlorure d'éthanoyle en présence de chlorure d'aluminium, B donne majoritairement C après hydrolyse. C est mis à réagir en milieu légèrement acide en présence de dichlore pour former D. On s'arrête à la monochloration.

a- Trouver C et D.

b- Donner le mécanisme de formation de C

c- Quelle quantité de chlorure d'aluminium faut-il utiliser pour former C et pourquoi?

d- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de C en milieu basique avec le diiode.

3°- D réagit mole à mole avec l'ammoniac pour fournir E. E, par action mole à mole avec le chlorométhane, permet d'obtenir F.

a- Trouver E et F.

b- Ecrire l'équation-bilan de la réaction de E avec le nitrite de sodium NaNO_2 dans une solution d'acide chlorhydrique et celle de la réaction de F mis dans les mêmes conditions.

4°- F par action du tétrahydruoborate de sodium en milieu alcoolique et aqueux donne G. G sous l'action de l'iodure d'hydrogène fournit la synéphrine H.

a- Trouver G et H.

b- Représenter les deux stéréoisomères de H en représentation de Cram en utilisant obligatoirement le modèle suivant :

c- Quel a été l'intérêt de former B ?