CONCOURS COMMUN 2007
DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve Spécifique de Physique et Chimie
(filière PCSI option PC)

Vendredi 11 mai 2007 de 08h00 à 12h00

La chimie et l'été au bord de mer

Les différentes parties de ce problème sont largement indépendantes et dans chaque partie, de nombreuses questions sont indépendantes. Les données numériques nécessaires à sa résolution sont rassemblées en fin de problème.

1. L'eau de mer

L'eau de mer est une solution saline complexe dont nous allons étudier certaines caractéristiques.

1.1. Étude structurale du solvant

Q1. Donner la configuration électronique, dans l'état fondamental, des atomes de la molécule d'eau. En déduire la représentation de Lewis de la molécule d'eau.

Q2. Déduire, à partir de la théorie V.S.E.P.R. (théorie de Gillespie), la géométrie de l'arrangement des doublets électroniques dans la molécule d'eau et la géométrie de cette dernière.

Q3. Justifier la valeur numérique de l'angle α entre les liaisons O—H.

Q4. Le module du moment dipolaire permanent de la molécule d'eau vaut 1,85 D. Déterminer le moment dipolaire (sens et norme) des liaisons O—H en debye et en C.m.

Q5. Calculer le pourcentage d'ionicité des liaisons O—H. Conclure.

1.2. Étude de la conductivité de l'eau pure.

Q6. L'eau pure est le siège d'une réaction d'autoprotolyse. Écrire l'équation de cette réaction. Calculer à 25°C la conductivité théorique de l'eau pure.

Q7. Au laboratoire, la mesure de la conductivité de l'eau distillée à 25°C, donne 150 $\mu S.m^{-1}$. Commenter cette valeur.

Q8. On cherche, désormais, à déterminer la valeur du pK_e de l'eau pure, supposée inconnue. On construit pour cela deux piles :

Pile ***1*** : $Pt \mid H_{2(gaz)} \mid H^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)} \mid AgCl_{(s)} \mid Ag_{(s)}$

La pression en dihydrogène est de 1 bar et la concentration en acide chlorhydrique vaut $C = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Pile ***2*** : $Ag_{(s)} \mid AgCl_{(s)} \mid (K^+_{(aq)} + OH^-_{(aq)}) + (K^+_{(aq)} + Cl^-_{(aq)}) \mid H_{2(gaz)} \mid Pt$

La pression en dihydrogène est de 1 bar, les concentrations en hydroxyde de potassium et en chlorure de potassium valent $C = 10^{-3}$ mol.L^{-1}.

Le chlorure d'argent est très peu soluble dans la solution avec laquelle il est en contact.

Q8.a. Quelles sont les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile ***1*** ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.

Q8.b. Indiquer le pôle positif de la pile ***1*** et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_1 de la pile ***1*** en fonction de C et de constantes thermodynamiques connues.

Q8.c. Quelles sont les demi-équations rédox envisageables à chacune des électrodes de la pile ***2*** ? Donner l'expression du potentiel de chaque électrode en fonction de *C,* de constantes thermodynamiques connues et de pK_e.

Q8.d. Indiquer le pôle positif de la pile ***2*** et donner l'expression de la force électromotrice (f.e.m.) E_2 de la pile ***2*** en fonction de *C*, de constantes thermodynamiques connues et de pK_e.

Q8.e. Les piles sont reliées par leurs électrodes d'argent, la mesure de la force électromotrice de la pile double donne E = 0,472 V à 25°C ; en déduire la valeur du pK_e de l'eau à cette température et comparer à la valeur connue à 25°C.

1.3. Les ions de la solution

L'eau de mer contient un grand nombre d'espèces ioniques en solution, parmi celles-ci : les ions sodium, magnésium, calcium, potassium, strontium, chlorure, sulfate, hydrogénocarbonate, carbonate, bromure, fluorure…

Q9. Les énergies de première ionisation EI_1 des éléments de la période du chlore sont les suivantes :

Atome	Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
EI_1 / kJ.mol^{-1}	496	738	577	786	1012	1000	1251	1520

Q9.a. Définir l'énergie de première ionisation pour un atome.

Q9.b. Justifier *brièvement* l'évolution générale de ces valeurs et expliquer les particularités présentées par l'aluminium et le soufre.

Q10. Donner la géométrie de l'ion carbonate CO_3^{2-}, sachant que le carbone est l'atome central. Que peut-on dire des longueurs des liaisons carbone-oxygène ? Justifier.

Q11. Lorsqu'une espèce ionique est introduite dans l'eau, elle « s'hydrate ». Les ions s'entourent de molécules d'eau puis se dispersent. Cette dissolution s'accompagne la plupart du temps, d'un échange énergétique. Écrire l'équation de réaction traduisant la dissolution du chlorure de sodium (pour une mole de NaCl cristallisé). Calculer l'enthalpie standard de dissolution du chlorure de sodium à 298 K.

1.4. La salinité de l'eau de mer

La définition de la salinité établie en 1902 est la suivante :
*La **salinité** est la masse en grammes de substances solides contenues dans un kilogramme d'eau de mer, les carbonate ayant été transformés en oxyde, les bromure et iodure ayant été remplacés par leur équivalent en chlorure, les matières organiques ayant été oxydées.*

La salinité 1902, symbole *S*, était exprimée en g/kg d'eau de mer ou ‰. La détermination directe de la salinité est une opération trop délicate et trop lente pour pouvoir être utilisée dans des mesures de routine. Dans la pratique océanographique, la salinité a été déduite, jusqu'en 1961, de la **chlorinité** puis progressivement à partir de cette date, elle a été déduite des mesures de conductivité électrique.

*La **chlorinité** est la masse en grammes des halogènes contenus dans un kilogramme d'eau de mer, les ions bromure et iodure étant remplacés par leur équivalent en ions chlorure.*

Actuellement, on utilise la relation suivante entre salinité (symbole *S*) et chlorinité (symbole *Cl*) :

$$S\ ‰ = 0{,}030 + 1{,}8050\ .\ Cl\ ‰$$

On détermine la chlorinité de l'eau de mer par la méthode de Mohr.
Le titrage des ions chlorure se fait par précipitation avec les ions argent (I) en présence d'ions chromate. L'équivalence est repérée par l'apparition d'un précipité rouge brique de chromate d'argent.

Tous les ions halogénure présents dans l'eau de mer réagissent de la même façon. On mesure bien par cette méthode la chlorinité. L'étude sera faite en ne considérant que l'ion chlorure.

Manipulation :

On dispose de 100 mL d'eau de mer (solution S_0) de concentration C_o en ions chlorure. Compte tenu de la forte teneur en ions chlorure dans l'eau de mer, cette solution est diluée dix fois, on obtient la solution S_1. On appellera C_1 la concentration en ions chlorure dans cette solution.

On prélève V_1 = 5,0 mL de la solution S_1, on les place dans un bécher et on y ajoute 0,50 mL de solution de chromate de potassium de concentration C = 0,050 mol.L^{-1}. On appelle S_2, la solution ainsi obtenue d'un volume de 5,5 mL.

On ajoute alors, à la burette, une solution de nitrate d'argent de concentration C_{Ag} = 0,025 mol.L^{-1}. Le précipité rouge brique de chromate d'argent apparaît pour un volume versé V_{AgE} = 11,0 mL de nitrate d'argent.

Q12. Écrire l'équation de la réaction de titrage ; écrire l'équation de la réaction se produisant à l'équivalence et permettant de repérer l'équivalence.

Q13. Quelle est la concentration des ions chlorure dans la solution S_1 ? dans la solution S_0 ? En déduire la chlorinité puis la salinité de l'échantillon d'eau de mer (on considérera pour simplifier que l'eau de mer a une densité de 1,00).

Q14. Montrer que le précipité de chlorure d'argent apparaît dès l'ajout de la première goutte de la solution de nitrate d'argent dans le bécher. On peut considérer que le volume d'une goutte est égal à V_{gtte} = 5,0.10^{-2} mL.

Q15. Tracer un diagramme d'existence, en *pAg,* pour les deux précipités AgCl et Ag_2CrO_4 dans les 5,5 mL de solution S_2, en considérant qu'il n'y a pas de variation de volume de la solution quand on ajoute la solution d'ions argent.

Q16. Déterminer la concentration en ions argent (I) dans le bécher lorsque le précipité rouge brique apparaît ; en déduire celle des ions chlorure à cet instant. Le dosage est-il quantitatif ? (une réponse justifiée est attendue).

Q17. Pourquoi ce dosage ne peut-il être effectué en milieu acide ou en milieu basique ?

2. La peau et le soleil

Le rayonnement solaire est souvent synonyme de santé (il est indispensable à la synthèse de la vitamine D essentielle pour la croissance) mais son caractère nocif est aussi reconnu et on prend progressivement conscience de la nécessité de s'en protéger.

On sait depuis longtemps que le rayonnement solaire brûle la peau, on sait maintenant que le rayonnement UV est responsable du vieillissement prématuré et des cancers de la peau.
Les produits solaires agissent préventivement : ils contiennent des filtres ou des écrans protecteurs.

Le rayonnement solaire comprend :
- le rayonnement infrarouge, responsable de l'échauffement cutané,
- le rayonnement visible,
- le rayonnement ultraviolet.

Le rayonnement UV se décompose en UV A (315-380 nm), UV B (280-315 nm) et UV C (10-280 nm).
Les UV C sont arrêtés par la couche d'ozone (là où elle existe).
Les UV B permettent le bronzage (fabrication de la mélanine) et sont aussi responsables des coups de soleil et de certains cancers de la peau : les mélanomes.
Les UV A pénètrent beaucoup plus profondément dans la peau, ils participent à la formation de peroxydes et de radicaux libres qui accélèrent le vieillissement de la peau et favorisent l'apparition de cancers cutanés (en particulier les carcinomes).

2.1. Les filtres et les écrans solaires

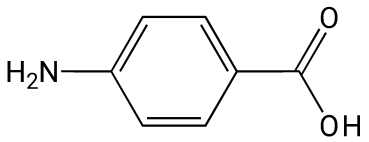
Les filtres minéraux (écrans inorganiques) sont constitués d'oxyde de zinc ou d'oxyde de titane sous forme de particules ; ils sont stables et ne provoquent pas d'allergie.
Leur fonction principale est d'absorber et de diffuser les rayons UV. On utilise des particules de petite taille : 40 à 50 nm (nanoparticules) car elles ne diffusent que le bleu (les particules plus grosses diffusent aussi les autres longueurs d'onde du visible, ce qui donne un aspect blanc).

Q18. Sachant que la transition entre les niveaux d'énergie correspond à environ 3,3 eV, déterminer la valeur correspondante de la longueur d'onde absorbée par un écran d'oxyde de zinc et préciser le domaine de la longueur d'onde calculée.

Les filtres organiques sont des substances dont l'action photoprotectrice est due à leur capacité à absorber une partie du rayonnement UV.
L'acide 4-aminobenzoïque (ou acide paraaminobenzoïque) est nommé PABA dans la nomenclature internationale des constituants cosmétiques. Il absorbe à 296 nm. Il existe une grande famille des dérivés du PABA qui présentent un spectre étroit d'absorption aux environs de 300 nm.
Ces filtres organiques dérivés du PABA ne sont pas tous stables (dégradation dans le temps) et peuvent aussi provoquer des allergies.

Q19. Titrage acidobasique d'une solution de PABA

L'acide 4-aminobenzoïque est un acide aminé ; il contient un groupe aux propriétés acides et un groupe aux propriétés basiques.



On réalise le titrage de V_A = 100 mL d'une solution d'acide 4-aminobenzoïque de concentration C_A par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration C_B = 1,00.10^{-1} mol.L^{-1}. Le dosage est suivi par pHmétrie. On observe un saut de pH à V_{BE} = 10,3 mL.
Une réflexion sur les phénomènes est demandée en évitant toute dérive calculatoire.

Q19.a. Indiquer les électrodes nécessaires à la réalisation un titrage pH-métrique, en précisant le rôle de chacune.

Q19.b. Donner la formule de l'entité obtenue par la réaction acido-basique intramoléculaire entre les deux groupes à propriétés acido-basiques lors de la mise en solution.

Q19.c. Tracer le diagramme de prédominance des espèces en fonction du pH ; préciser les formules semi développées de chaque espèce dans son domaine de prédominance.

Q19.d. Écrire l'équation de la réaction associée à la réaction de la solution d'acide 4-aminobenzoïque avec la solution d'hydroxyde de sodium. Calculer la valeur de la constante d'équilibre correspondante.

Q19.e. Quelle est la concentration de la solution d'acide 4-aminobenzoïque ?

Q19.f. Quelle est la valeur approchée du pH de la solution à la demi-équivalence ? Justifier.

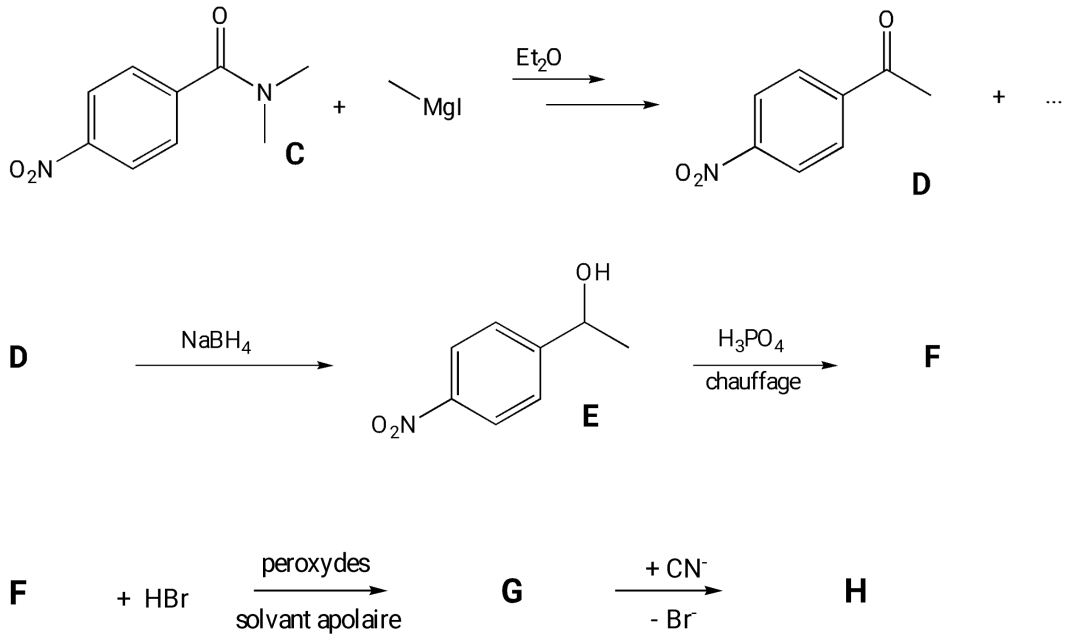
2.2. Le vieillissement de la peau.

En vieillissant, la peau se pigmente de façon plus ou moins harmonieuse. Cette pigmentation est due à la formation de mélanine dont on essaie de prévenir la formation.
La synthèse de la mélanine se fait à partir d'un acide aminé : **la tyrosine** ; en présence d'une enzyme, la tyrosinase et d'ions cuivre et sous l'influence des UV B, la tyrosine se transforme en dihydroxyphénylalanine (DOPA), cette dernière est ensuite oxydée en DOPAquinone. La DOPAquinone se cyclise en indole-5,6-quinone. La mélanine est un polymère de l'indole-5,6-quinone.

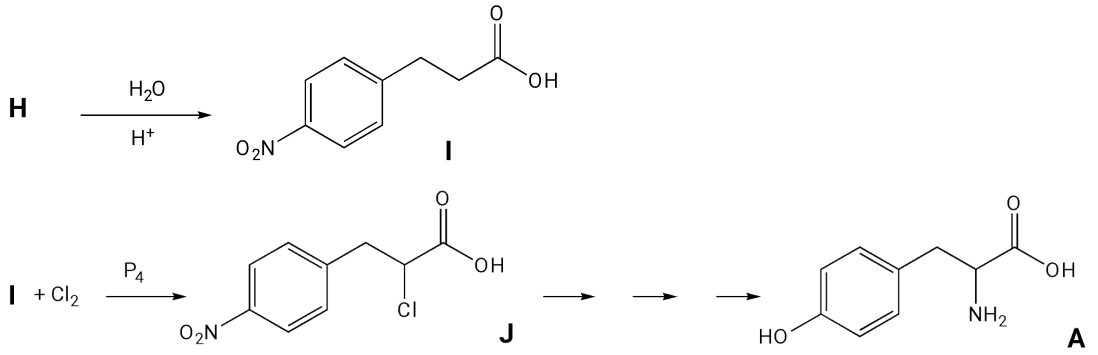
Synthèse de la tyrosine

Au laboratoire, on peut synthétiser la tyrosine (**A**) à partir d'un dérivé du benzène : (**C**). La synthèse de ce dérivé (**C**) est réalisée à partir du benzène, mais elle ne sera pas évoquée ici.

La suite des réactions est la suivante :



Les réactions suivantes ne seront pas étudiées ici.



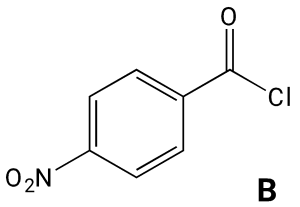
Q20. Le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la tyrosine naturelle **A** est S (sinister). Représenter dans l'espace cette molécule. Justifier.

Q21. Étude de la transformation **C** → **D**

Q21.a. La réaction de synthèse de l'iodure de méthylmagnésium s'effectue dans l'éther anhydre (ou éthoxyéthane anhydre). Écrire l'équation de formation de l'organomagnésien. Pourquoi cette synthèse doit-elle être faite dans un solvant anhydre ?

Q21.b. Parmi les solvants disponibles dans le laboratoire, on trouve, outre l'éther, l'éthanol, le cyclohexane, l'éthylamine (ou éthanamine), l'acide acétique, le trichlorométhane et le THF. Dire pour chacun de ces solvants, en justifiant votre réponse, s'il convient ou non en remplacement de l'éther pour la synthèse de l'iodure de méthylmagnésium.

Q22. Quel serait le produit obtenu, après hydrolyse acide, en faisant agir l'iodure de méthylmagnésium en excès sur le chlorure d'acyle **B** ? Donner le schéma réactionnel.



Q23. La transformation **E** → **F** est une déshydratation.

Q23.a. Proposer un mécanisme pour cette réaction. Préciser la formule semi développée de **F**. Quel est le rôle de l'acide phosphorique ?

Q23.b. Sachant que la réaction de déshydratation est endothermique, tracer le profil énergétique de la réaction.

Q24. Réaction **F** → **G**.

Q24.a. Proposer un mécanisme pour la réaction **F** → **G**. Préciser la formule semi-développée de **G**.

Q24.b. Justifier la régiosélectivité observée. Quel serait le produit majoritaire de la réaction en l'absence de peroxydes et en milieu polaire ?

Q25. Proposer un mécanisme pour la réaction **G** → **H**. Comment se nomme ce type de réaction ?

Données

- **Constantes physiques**

Constante de Planck : $h = 6{,}62.10^{-34}$ J.s
Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3.10^{8}$ m.s^{-1}
Charge élémentaire : $e = 1{,}6.10^{-19}$ C

- **Numéros atomiques – Masse molaire atomique**

atome	H	C	O	atome	Cl
Z	1	6	8	A / g.mol^{-1}	35,5

- **Caractéristiques de l'eau**

Module du moment dipolaire permanent : $p = 1{,}85$ D. $1\,D = \frac{1}{3}.10^{-29}\,C.m$
Angle entre les deux liaisons O—H : $\alpha = 105°$
Longueur de la liaison O—H : $l_{O-H} = 100$ pm

- **Conductivités molaires limites à 298 K**

ion	$H^+_{(aq)}$	$HO^-_{(aq)}$
$\lambda°$ / S.m^2.mol^{-1}	$3{,}5.10^{-2}$	$2{,}0.10^{-2}$

- **Enthalpies standard à 298 K**

Enthalpie standard d'hydratation des ions chlorure $\Delta_{hyd}H°(Cl^-_{(g)})$ = - 381 kJ.mol^{-1}
Enthalpie standard d'hydratation des ions sodium $\Delta_{hyd}H°(Na^+_{(g)})$ = - 409 kJ.mol^{-1}
Énergie réticulaire (le signe dépend de la définition choisie) $|\Delta_{ret}H°(NaCl_{(cr)})|$ = 783 kJ.mol^{-1}

- **Potentiels rédox standard à 298 K**

$E^o_{H^+/H_2} = 0{,}00$ V
$E^o_{Ag^+/Ag} = 0{,}80$ V
$\frac{RT}{F}\ln(x) = \alpha.\log(x)$ avec $\alpha = 0{,}059$ V

- **Constantes de solubilité à 298 K**

$AgCl_{(s)}$ $pK_{s1} = 9{,}8$
$Ag_2CrO_{4(s)}$ $pK_{s2} = 12{,}0$
$AgOH_{(s)}$ $pK_{s3} = 7{,}7$

- **Constantes d'acidité à 298 K**

Produit ionique de l'eau $pK_e = 14{,}0$
Acide chromique H_2CrO_4 $pK_{a1} = 0{,}8$ $pK_{a2} = 6{,}5$
Acide 4-aminobenzoïque $pK_{a1} = 2{,}5$ $pK_{a2} = 4{,}9$