

CONCOURS ENSAM - ESTP - ECRIN - ARCHIMEDE

Epreuve de Chimie PC

Durée 3 heures

L'usage de la calculatrice est autorisé.

Dans ce problème, on se propose d'étudier l'implication de l'élément azote dans la chimie et la biochimie. Les quatre parties sont largement indépendantes.

On donne les grandeurs approchées utiles pour l'ensemble du problème

Numéro atomique de l'azote: $Z = 7$

Masse molaire de l'azote $M_N = 14,0 \text{ g.mol}^{-1}$

Célérité de la lumière : $c = 3,0.10^8 \text{ m.s}^{-1}$

Constante de Planck: $h = 6,6.10^{-34} \text{ J.S}$

Charge élémentaire: $e = 1,6.10^{-19} \text{ C}$

Nombre d'Avogadro $N_A = 6,02.10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Constante d'acidité: $\text{pKa}(\text{NH}_4^+/\text{NH}_3) = 9,2$

Constantes de formation successives de $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$: $K_{f1} = 10^3$, $K_{f2} = 10^4$.

Données thermodynamiques à 25°C : enthalpies standard de formation, $\Delta_f H^\circ$, entropies standard, S° , et capacités calorifiques à pression constantes, C_p° :

	$\Delta_f H^\circ (\text{kJ.mol}^{-1})$	$S^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$	$C_p^\circ (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
$\text{NH}_3 (\text{g})$	-46,1	192,3	35,1
$\text{N}_2 (\text{g})$		191,5	29,1
$\text{H}_2 (\text{g})$		130,6	28,8

I - Propriétés de l'élément.

1 -

- Donnez la configuration électronique de l'atome d'azote.
- Quels sont les électrons de valence?
- Représentez ces électrons à l'aide des cases quantiques. Justifiez soigneusement le remplissage.
- Énoncez la règle de l'octet en l'appliquant à l'atome d'azote. Quelle réactivité prévoyez-vous pour l'azote?

2 - Comparez les rayons atomiques du carbone ($Z=6$), de l'azote ($Z=7$) et de l'oxygène ($Z=8$). Justifiez l'ordre.

3 - Ionisation de l'atome.

- Proposez un dispositif expérimental permettant de mesurer l'énergie de première ionisation d'un atome.

- (b) On donne les énergies (eV) de première ionisation du carbone $E_C=11,3\text{eV}$, de l'azote $E_N=14,5\text{eV}$ et de l'oxygène $E_O=13,6\text{eV}$. En vous aidant des configurations électroniques, justifiez cette évolution non monotone.
- (c) Calculez la longueur d'onde λ associée au rayonnement utilisé à partir de laquelle il est possible d'ioniser un atome d'azote.

4 - Le phosphore se trouve juste au dessous de l'azote dans le tableau périodique.

- (a) Donnez la configuration électronique de valence du phosphore.
- (b) Comparez l'électronégativité du phosphore avec celle de l'azote.

II. Etude du diazote.

A. Représentation de Lewis.

1 -

- (a) Proposez une structure de Lewis du diazote N_2 . De quel type de liaison chimique s'agit-il?
- (b) Que pensez-vous du moment dipolaire du diazote?

2 -

- (a) Pourriez vous donner un ordre de grandeur de l'énergie de la liaison chimique en précisant les unités.
- (b) Connaissez-vous une utilisation courante en laboratoire du diazote?

3 -

- (a) Définissez un gaz parfait.
- (b) Dans les conditions normales de température et de pression, on considère que le diazote est un gaz parfait. Justifiez cette affirmation.

B. Diagramme d'orbitales moléculaires (OM).

1 - Quelles sont les orbitales atomiques (OA) en interaction?

2 - L'axe internucléaire est noté x. Dressez qualitativement le diagramme d'orbitales moléculaires (OM). Donnez la forme des OM. On précise l'ordre énergétique des OM de valence 1σ , $1\sigma^*$, π , 2π , π^* , $2\sigma^*$.

3 - Effectuez le remplissage électronique. Calculez l'indice de liaison. Pourriez -vous faire le lien entre le schéma de Lewis proposé à la question II.A.1 - et ce diagramme d'OM?

4 - Montrez comment évoluent les niveaux lorsqu'on éloigne les deux atomes d'azote.

III. Réactivité de l'azote : l'ammoniac.

1 -

- (a) Proposez un schéma de Lewis de l'ammoniac.
- (b) Précisez la géométrie spatiale de la molécule.

2 - On donne la valeur de l'angle H-A-H pour les trois molécules suivantes

$$\text{CH}_4 : 109^\circ 28' \qquad \text{NH}_3 : 107^\circ \qquad \text{H}_2\text{O} : 104^\circ$$

où A désigne successivement l'atome C, N puis O.

- (a) A quelle géométrie correspond la valeur $109^\circ 28'$? Retrouvez cette valeur.
- (b) Justifiez l'évolution de l'angle considéré. On s'aidera des schémas de Lewis.

3 -

- (a) Donnez la réaction de synthèse de l'ammoniac à partir du diazote et du dihydrogène.
- (b) Quelle est l'influence de la pression sur l'équilibre? Justifiez.

- (c) A l'aide des données numériques, exprimez l'enthalpie libre standard de la réaction à une température T.
- (d) Évaluez K_p , la constante d'équilibre à $T = 800\text{K}$.
- (e) Connaissez-vous le procédé industriel de synthèse de l'ammoniac?
- (f) Quelles sont les utilisations courantes de l'ammoniac?

4 - Donnez la réaction d'autoprotolyse de l'ammoniac. Nommez les différents composés.

5 - L'ammoniac se dissout dans l'eau pour donner une solution d'ammoniacale.

- (a) On considère une solution initialement neutre de un litre. Calculez le pH si l'on dissout 10^{-3} mole d'ammoniac. On note pH_1 cette valeur. Quelle est la valeur pH_2 si l'on ajoute à cette solution 10^{-3} mole de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ?
- (b) Quelle est la valeur pH_3 d'une solution de un litre de 10^{-3} mole de nitrate d'ammonium NH_4NO_3 ?
- (c) L'ammoniac forme des complexes avec les cations métalliques. On ajoute 10^{-1} mole de nitrate d'argent AgNO_3 à la solution de pH_2 . Comment évolue qualitativement le pH de la solution?

6.- On se propose d'évaluer le pH, noté pH_4 , d'un litre de la solution précédente $S = \{10^{-3} \text{ mole } \text{NH}_3 + 10^{-3} \text{ mole } \text{NH}_4\text{NO}_3 + 10^{-1} \text{ mole } \text{AgNO}_3\}$. Dans les calculs, on confondra activités et concentrations. Ces dernières seront notées entre crochets.

- (a) Donnez les équilibres correspondants au formation des complexes $\text{Ag}(\text{NH}_3)^+$ et $\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+$.
- (b) Faites une hypothèse sur ces équilibres. Évaluez alors la concentration $[\text{Ag}^+]$ des espèces Ag^+ libres en solution. On admettra que $10^{-1} \gg 10^{-3}$.
- (c) Que pensez-vous de la concentration des espèces NH_3 libres en solution?
- (d) En vous aidant de la question 5-(b), faites une hypothèse sur la concentration en ions H_3O^+ .
- (e) Évaluez alors $[\text{NH}_4^+]$.
- (f) On introduit les notations suivantes : $x = [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+]$ et $y = [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+]$. En évaluant le rapport K_{f1}/K_{f2} d'une part et en exprimant la conservation du nombre de moles d'espèces NH_3 d'autre part, trouvez un système d'équations liant x et y. Déterminez x et y.
- (g) En exprimant K_{f1} , évaluez enfin $[\text{NH}_3]$. A l'aide de la question 6-(c), déduisez en pH_4 .
- (h) L'hypothèse de la question 6-(c) est-elle vérifiée?

IV. L'azote dans le monde vivant.

L'azote est un des éléments entrant dans la constitution des acides aminés. Les acides α -aminés présentent une fonction amine en position α d'une fonction acide carboxylique.

1 -

- (a) Représentez l'alanine $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}_2$ en forme semi-développée.
- (b) Représentez les isomères R et S de ce composé.
- (c) Quelle propriété physique essentielle distingue ces deux isomères?

2 - On donne les pK_a de l'alanine, $\text{pK}_1=2,4$ et $\text{pK}_2=9,8$.

- (a) Attribuez ces valeurs aux deux couples acide/base rencontrés. Placez les différentes espèces sur un diagramme de prédominance.
- (b) Identifiez l'espèce neutre N. Comment appelez-vous ce type de composé?
- (c) Donnez un ordre de grandeur du pK_a du couple acide éthanoïque / éthanoate de sodium. Justifiez la différence observée pour l'alanine.

3 - Soit une solution d'alanine de concentration c_0 .

- (a) Exprimez la concentration c_0 en fonction de K_1 , K_2 , la concentration en N, $[\text{N}]$, et celle en ions H_3O^+ , h.
- (b) Montrez alors que $[\text{N}]$ est maximale pour $\text{pH}_i = 1/2(\text{pK}_1 + \text{pK}_2)$, appelé pH isoélectrique.

- (c) On place une solution d'alanine tamponnée successivement à trois valeurs de pH, $\text{pH}_1 < \text{pH}_i$, $\text{pH}_2 = \text{pH}_i$, $\text{pH}_3 > \text{pH}_i$ dans un champ électrique. Sur un dessin, montrez le comportement de l'espèce prédominante dans chacune des trois situations.

4 - La liaison peptidique est une liaison amide entre deux acides aminés.

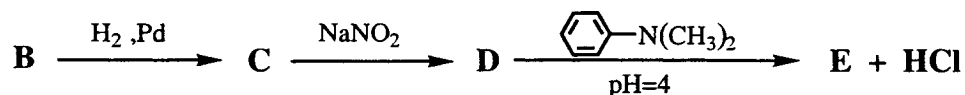
- Donnez le bilan de la réaction d'hydrolyse d'une amide.
- Rappelez le mécanisme et les conditions opératoires.
- Donnez les formes mésomères d'une telle liaison. Quelles sont les conséquences physico-chimiques?

5 -

- Dans une expérience de spectroscopie d'absorption dans le domaine de l'infrarouge, quelle grandeur caractéristique notée σ de la molécule mesure-t-on?
- Qu'entendez-vous par quantification?
- La vibration d'une fonction carbonyle s'effectue au voisinage du nombre d'onde 1800 cm^{-1} . Comment évolue cette valeur dans une liaison peptidique?

6 - Synthèse d'un colorant, le Jaune de beurre.

- On traite le benzène A par le mélange sulfo-nitrique. Donnez les produits de réaction. Justifiez le fait que le composé monosubstitué B est majoritaire.
- Donnez le mécanisme de formation de B.
- Identifiez les composés successifs dans la synthèse suivante:



- Précisez les conditions expérimentales lors de la réaction $\text{C} \rightarrow \text{D}$.
- Donnez le mécanisme de la dernière étape $\text{D} \rightarrow \text{E} + \text{HCl}$
- A quel niveau s'effectue la protonation de E. Justifiez.

Fin de l'épreuve