CONCOURS DE RECRUTEMENT AU PROFESSORAT DE L'ENSEIGNEMENT DU SECOND DEGRE AGRICOLE

CAPESA

SESSION 1999

Concours : INTERNE
Section : PHYSIQUE - CHIMIE

EPREUVE N° 2

Composition de chimie avec applications

(Coefficient : 3 - Durée : 4 heures)

Matériels et documents autorisés : calculatrice

Si, au cours de l'épreuve, le candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il le signale dans sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre pour cela.

Première partie : (40 points)

1 - Atomistique (7 points)

1.1 - Donner la structure électronique de l'atome de chlore, de numéro atomique Z=17, dans son état fondamental. Préciser la place du chlore dans la classification périodique des éléments.

1.2 - En déduire les différents types de liaisons mis en jeu par cet élément. Donner des exemples.

1.3 - L'atome d'argon, les ions Cl^-, K^+, Ca^{2+} ont la même configuration électronique ; ils ont cependant des propriétés différentes ; pourquoi ?

2 - Équilibres chimiques (10 points)

On considère l'équilibre de dissociation thermique du pentachlorure de phosphore en phase gazeuse, suivant :

$$PCl_{5(g)} \rightleftharpoons PCl_{3(g)} + Cl_{2(g)}$$

La réaction est endothermique dans le sens de la dissociation.

2.1 - Indiquer qualitativement, les effets, sur l'équilibre :

2.1.1 - d'une variation de température à pression constante,

2.1.2 - d'une variation de pression à température constante.

2.2 - Établir l'expression de la constante d'équilibre K en fonction de la fraction de PCl_5 dissociée, que l'on désignera par α, et de la pression totale, P, à l'équilibre.

2.3 - On introduit, dans un récipient vide, indilatable, une mole de pentachlorure de phosphore ; le récipient est porté à la température T ; l'équilibre s'établit. La constante K, à cette température, a pour valeur 1,85. La pression dans le récipient est égale à 2 bars.
Déterminer la composition du mélange à l'équilibre.

3 - Solubilité du chlorure d'argent (15 points)

3.1 - A la température du laboratoire, le produit de solubilité du chlorure d'argent a pour valeur $K_S = 10^{-10}$.

3.1.1 - Comment définit-on le produit de solubilité d'un sel peu soluble dans l'eau, comme c'est le cas pour le chlorure d'argent ?

3.1.2 - Calculer la solubilité, exprimée en grammes par litre, du chlorure d'argent.

3.1.3 - Calculer, en grammes par litre, la solubilité de ce sel dans une solution d'acide chlorhydrique à 0,1 $mol.L^{-1}$. Conclure.

3.2 - Dans les mêmes conditions de température, le produit de solubilité du chromate d'argent, Ag_2CrO_4, de couleur rouge-orangé, a pour valeur $K'_S = 10^{-12}$.

3.2.1 - Établir la relation qui existe entre la concentration des ions chlorure et celle des ions chromate, dans une solution saturée des deux sels d'argent.

3.2.2 - On introduit 10^{-2} mole de chromate d'argent solide dans 1 litre d'une solution de chlorure de potassium à 0,1 $mol.L^{-1}$. Expliquer qualitativement ce qui se produit. Calculer les concentrations des différentes espèces à l'équilibre.

3.2.3 - On verse progressivement une solution de nitrate d'argent dans une solution contenant un mélange d'ions chlorure et d'ions chromate de mêmes concentrations.
Déterminer la nature du premier précipité qui apparaît. Justifier votre réponse.

3.2.4 - Montrer qu'il est possible d'utiliser les ions chromate comme indicateur de fin de dosage des ions chlorure par les ions argent.

Masses molaires atomiques ($g.mol^{-1}$) : Ag : 108 ; Cl : 35,5.

4- Réaction entre le dichlore et le toluène (8 points)

Étudier la réaction entre le dichlore et le toluène, sans destruction du squelette carboné : conditions expérimentales, mécanismes, structure des produits.

Deuxième partie : (20 points)

L'annexe reproduit une question de chimie (question CI) qui a été posée au baccalauréat.

1 - Réaliser un corrigé type de cette question.

2 - Établir une grille de correction correspondante en faisant apparaître :

- les capacités évaluées (voir document en annexe)
- les critères de correction
- le barème.

3 -

3.1 - Analyser chacune des méthodes de détermination du pKa (validité, limites, etc...).

3.2 - Faire la critique de ce sujet, dans le cadre de l'évaluation d'une formation scientifique.

Troisième partie : Étude d'un protocole opératoire (20 points)

Un conducteur absorbe, au cours d'un repas, 30 mL d'un apéritif titrant 40° alcooliques, 500 mL d'un vin titrant 12° alcoolique et 20 mL de digestif titrant 50° alcoolique (degré alcoolique : volume d'éthanol pur, exprimé en mL, contenu dans 100 mL de boisson). Une heure plus tard, il est arrêté pour contrôle. L'alcootest étant positif, il est soumis à une prise de sang pour mesurer avec précision son taux d'alcoolémie (masse d'éthanol, exprimée en grammes, dans 1,0 L de sang).

1 - Calculer la masse totale d'alcool absorbée par le conducteur.
Sachant que le volume moyen du sang d'un adulte est 5 litres et que au bout d'une heure, environ 10% de l'alcool absorbé sont passés dans le sang, calculer son taux d'alcoolémie *approché* prévisible au moment du contrôle.

2 - Préparation de la solution à doser

On introduit dans un ballon, 10,0 mL du sang prélevé. Par une distillation bien menée, on recueille, dans une fiole jaugée de 50,0 mL, tout l'alcool contenu dans cet échantillon de sang ; on complète jusqu'au trait de jauge avec de l'eau distillée : on obtient ainsi la solution A.

2.1 - En quoi consiste l'opération de distillation d'un mélange ? Quelles en sont les limites ?

2.2 - Faire un schéma du montage de distillation ; indiquer le nom du matériel utilisé.

3 - Dosage de l'éthanol.

Dans un erlenmeyer, on mélange v_1 = 20,0 mL de solution A, v_2 = 20,0 mL de solution de dichromate de potassium de concentration $c_2 = 5{,}0.10^{-3}$ mol.L^{-1} et 10 mL d'acide sulfurique concentré. Après 30 minutes environ, le mélange est versé dans 100 mL d'eau distillée et on ajoute quelques gouttes de solution de diphénylamine sulfonate de baryum. On dose ce mélange avec une solution de sulfate de fer(II) de concentration $c_3 = 1{,}0.10^{-2}$ mol.L^{-1}. Il faut verser v_3 = 2,0 mL de cette solution pour observer un changement de couleur de l'indicateur.

3.1 - Pourquoi faut-il utiliser un indicateur coloré lors du dosage précédent ?

3.2 - Écrire les équations des réactions d'oxydoréduction intervenant dans l'ensemble du dosage.

3.3 - Pourquoi attend-on avant la dilution par l'eau distillée ?

3.4 - Calculer la quantité totale d'éthanol contenue dans les 10,0 mL de sang prélevé. En déduire le taux d'alcoolémie mesuré du conducteur.

Données :

masse volumique de l'éthanol : 0,79 $g.mL^{-1}$
masse molaire de l'éthanol : 46 $g.mol^{-1}$
Couples rédox :

- $Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}$	$E^o = 1,33V$
CH_3COOH/CH_3CH_2OH	$E^o = 0,03V$
Fe^{3+}/Fe^{2+}	$E^o = 0,68V$ en milieu sulfurique

<u>Quatrième partie</u> : Étude d'une cinétique enzymatique (20 points)

On considère la transformation d'un substrat S en un produit P, réaction catalysée par une enzyme E qui au cours d'une première étape de la réaction, forme avec le substrat un complexe noté ES. On peut donc schématiser la réaction enzymatique ainsi :

$$E + S \underset{k2}{\overset{k1}{\rightleftharpoons}} ES \xrightarrow{k3} E + P$$

Une quantité constante d'enzyme en solution a été ajoutée à une série de mélanges réactionnels contenant diverses concentrations d'un même substrat ; on mesure les vitesses de réaction initiales et l'expérience est répétée avec un inhibiteur de l'enzyme à la concentration de $2,2.10^{-4}$ $mol.L^{-1}$. Les résultats sont consignés dans le tableau ci-dessous.

[S] $mol.L^{-1}$	v $mol.L^{-1}.min^{-1}$ sans l'inhibiteur	v $mol.L^{-1}.min^{-1}$ avec l'inhibiteur
$1,0.10^{-4}$	28.10^{-6}	17.10^{-6}
$1,5.10^{-4}$	36.10^{-6}	23.10^{-6}
$2,0.10^{-4}$	43.10^{-6}	29.10^{-6}
$5,0.10^{-4}$	65.10^{-6}	50.10^{-6}
$7,0.10^{-4}$	74.10^{-6}	61.10^{-6}

1. Donner les expressions de la vitesse de la réaction en fonction de la concentration en P, puis en fonction de la concentration en complexe ES, et des constantes de vitesse.
2. En utilisant l'approximation des états quasi stationnaires, exprimer la concentration en ES en fonction des concentrations en E et en S ainsi que des constantes de vitesse.
3. On appelle constante de Michaëlis : $K_m=(k_2+k_3)/k_1$. En traçant $\frac{1}{[v]}$ en fonction de $\frac{1}{[S]}$, déterminer K_m, pour ce substrat. Déterminer V_{max} en présence et en l'absence d'inhibiteur.

ANNEXE

QUESTION C1 *(6 points)*

DÉTERMINATION DU pK_A D'UN COUPLE ACIDE-BASE PAR DEUX MÉTHODES DIFFÉRENTES

On se propose de déterminer le pK_A du couple acide-base dont fait partie l'éthanamine (ou éthylamine ou mono-éthylamine) d'abord par le calcul, puis graphiquement.

1. ***Méthode par le calcul.***

Une solution d'éthylamine de concentration 0,1 mol . L^{-1} a un pH de 11,9.

1.1. Écrire l'équation de dissolution de l'éthylamine dans l'eau.

1.2. Calculer la concentration de chaque espèce chimique (sauf l'eau) présente dans cette solution.

1.3. Donner l'expression de la constante d'acidité du couple acide-base dont fait partie l'éthylamine et calculer sa valeur.

En déduire le pK_A du couple.

On donne le produit ionique de l'eau à la température de l'expérience $K_e = 10^{-14}$.

2. ***Méthode graphique.***

On verse progressivement un volume V_a d'une solution d'acide chlorhydrique dans un volume V_b de la solution d'éthylamine précédente. La mesure du pH du mélange en fonction du volume d'acide ajouté permet de construire le graphe figurant en annexe A_2 et qui sera remis avec la copie.

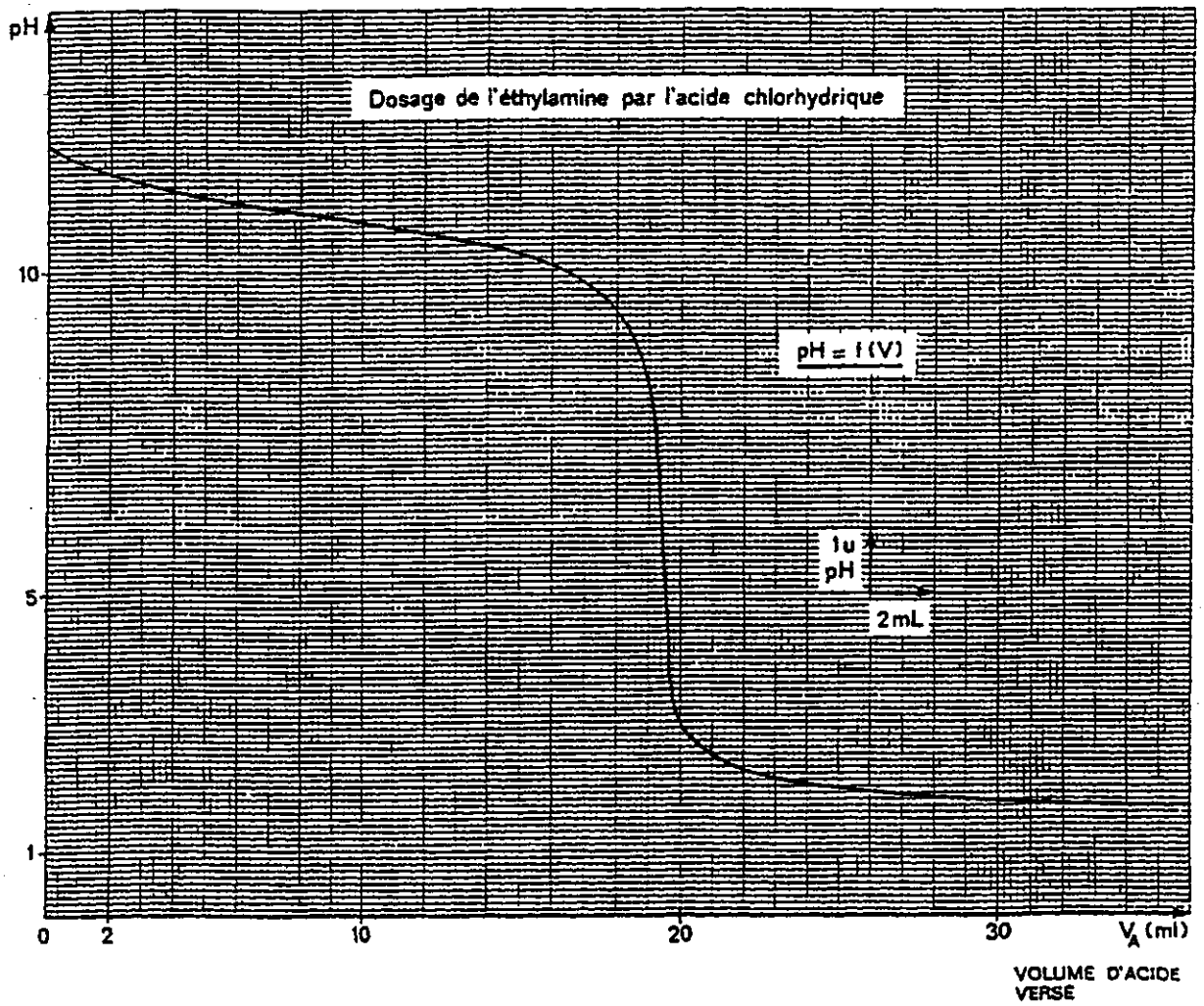
2.1. Déterminer graphiquement les coordonnées du point d'équivalence (E) puis celles du point de demi-équivalence (D).

2.2. En déduire le pK_A du couple.

Comparer les résultats obtenus en 1.3. et en 2.2.

2.3. Énoncer les propriétés de la solution obtenue à la demi-équivalence.

ANNEXE A,


Dosage de l'éthylamine par l'acide chlorhydrique
pH = f (V)
1u pH
2mL
pH
10
5
1
0
2
10
20
30
V_A (ml)
VOLUME D'ACIDE VERSÉ

ÉVALUATION DES CAPACITÉS EN SCIENCES PHYSIQUES

A. Posséder des connaissances spécifiques aux sciences physiques

1. Des connaissances scientifiques
   a. vocabulaire, symboles, unités
   b. ordres de grandeur
   c. définitions, lois, modèles

2. Des connaissances de savoir-faire
   a. dans le domaine expérimental
   b. dans le domaine théorique

B. Utiliser des connaissances et des savoir-faire non spécifiques aux sciences physiques

1. Accéder aux connaissances au moyen de différentes sources
2. Utiliser la langue française
3. Utiliser des outils mathématiques
4. Utiliser d'autres outils et moyens d'expression

C. Pratiquer une démarche scientifique

Notamment : observer et analyser, choisir ou élaborer un modèle physique, organiser les étapes de la résolution, porter un jugement critique

1. Dans une situation voisine d'une situation connue
   a. dans le domaine expérimental
   b. dans le domaine théorique

2. Dans une situation inconnue
   a. dans le domaine expérimental
   b. dans le domaine théorique

Texte paru au Bulletin officiel de l'Éducation nationale,
Spécial n°3 du 9 juillet 1987.