

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.**

Concours Biologie et Géologie Chimie inorganique

Session Juin 2019

Page 1 sur 12

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

Masses molaires (g.mol^{-1}) : $\text{TeF}_4 = 203,6$; $\text{TeO}_2 = 159,6$.

Enthalpies molaires standard de fusion supposées indépendantes de la température.

- $\Delta_{\text{fus}} H_m^* (\text{TeO}_2, \text{sd}) = 28,9 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- $\Delta_{\text{fus}} H_m^* (\text{TeF}_4, \text{sd}) = 26,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Température de fusion standard de $\text{TeO}_2 = 733^\circ\text{C}$.

À 298 K,

Entropie molaire standard	$\text{TeO}_{2(\text{sd})}$	$\text{Te}_{(\text{sd})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}$
$S_m^\ominus (\text{J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1})$	79,5	49,7	205,2

- L'enthalpie standard de formation de TeO_2 solide : $\Delta_f H_m^\ominus (\text{TeO}_2, \text{sd}) = -322,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Les pK_a de H_2Te et HTe^- ont pour valeurs respectivement : 2,64 et 11,00.
- Potentiels redox standard (à $\text{pH} = 0$) :

Couple	$\text{Te}_{(\text{sd})}/\text{Te}_2^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-}/\text{Te}^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-}/\text{H}_2\text{Te}_{(\text{aq})}$	$\text{Te}_2^{2-}/\text{HTe}^-$	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$
$E^\ominus (\text{V} / \text{ESH})$	-0,840	-1,445	-0,640	-0,800	0

- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

Conversion :

- $T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$

La recherche autour du tellure a souvent été freinée par l'odeur caractéristique d'ail pourri que possède cet élément. Malgré cela, les applications du tellure ne manquent pas. Sous forme de suboxyde, le tellure est utilisé dans le revêtement des DVD et autres disques réinscriptibles. Des couches minces des panneaux photovoltaïques sont composées de tellure de cadmium. Sa capacité à transformer la chaleur en électricité, quand il est sous forme de tellure de bismuth, est employée dans les systèmes de réfrigération portables.

Problème I : étude structurale

Le soufre, le sélénium, le tellure et le polonium font partie de la même famille (groupe) de l'oxygène dans la classification périodique.

$M = 16,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 8$ O Oxygène $\chi(\text{Pauling}) = 3,4$	$M = 19,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 9$ F Fluor $\chi(\text{Pauling}) = 4,0$
$M = 32,00 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 16$ S Soufre $\chi(\text{Pauling}) = 2,6$	
$M = 78,96 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 34$ Se Sélénium $\chi(\text{Pauling}) = 2,6$	
$M = 127,6 \text{ g.mol}^{-1}$ $Z = 52$ Te Tellure $\chi(\text{Pauling}) = 2,1$	

1) Qu'appelle-t-on cette famille ?

2) Donner la configuration électronique de la couche de valence de la famille.

3) Les éléments de ce groupe peuvent se combiner aux halogènes : on connaît en particulier SF_4 , SeF_4 , TeF_4 , alors que l'oxygène ne peut pas donner OF_4 . Expliquer ce résultat.

4) Donner la structure de Lewis de la molécule SF_4 .

4-a) Dédurre la notation de Gillespie (type VSEPR) et la figure de répulsion.

4-b) Représenter la géométrie spatiale selon la méthode VSEPR et donner les valeurs théoriques de tous les angles de liaisons.

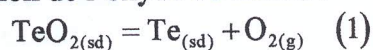


4-c) Le moment dipolaire de cette molécule est-il nul ? Justifier la réponse au moyen d'un schéma clair.

5) Comment expliquer que SF_4 soit gazeux, SeF_4 liquide et TeF_4 solide à la température ambiante.

Problème II : équilibre chimique

On considère la réaction de décomposition de l'oxyde de tellure :



1) Donner l'expression puis calculer :

1-a) L'enthalpie standard de la réaction.

1-b) L'énergie interne de la réaction $\Delta_r U_{298\text{K}}^\ominus$.

2) La réaction est-elle exothermique ?

3) Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre $K^\ominus$ à 298K.

4) Quelle est la variance d'un système contenant les trois constituants figurant dans l'équation chimique (1) ?

5)

5-a) Donner l'expression puis calculer la constante d'équilibre K_T^0 à la température 500 K, en supposant que $\Delta_r H^\ominus$ est indépendante de la température.

5-b) En déduire à cette température la valeur de la pression du dioxygène à l'équilibre.

Problème III : étude du système TeO_2 - TeF_4

On envisage d'étudier le diagramme d'équilibre solide-liquide du système TeO_2 - TeF_4 obtenu à partir des courbes d'analyse thermique réalisées en refroidissant divers alliages fondus de différentes compositions sous la pression de 1 bar.

On suppose que les mélanges sont idéaux.

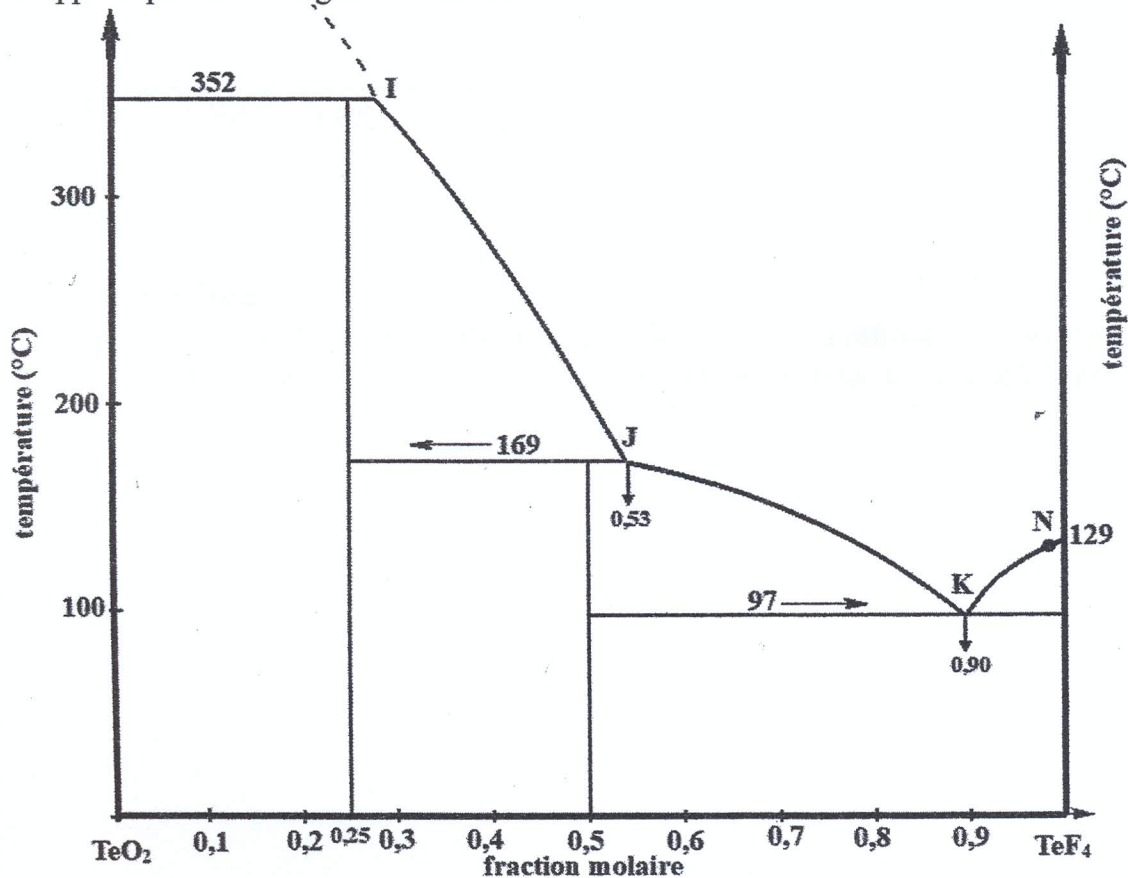


Diagramme d'équilibre solide-liquide du système TeO_2 - TeF_4

1) Préciser les formules chimiques des composés définis.

2) Indiquer la nature de leurs fusions.

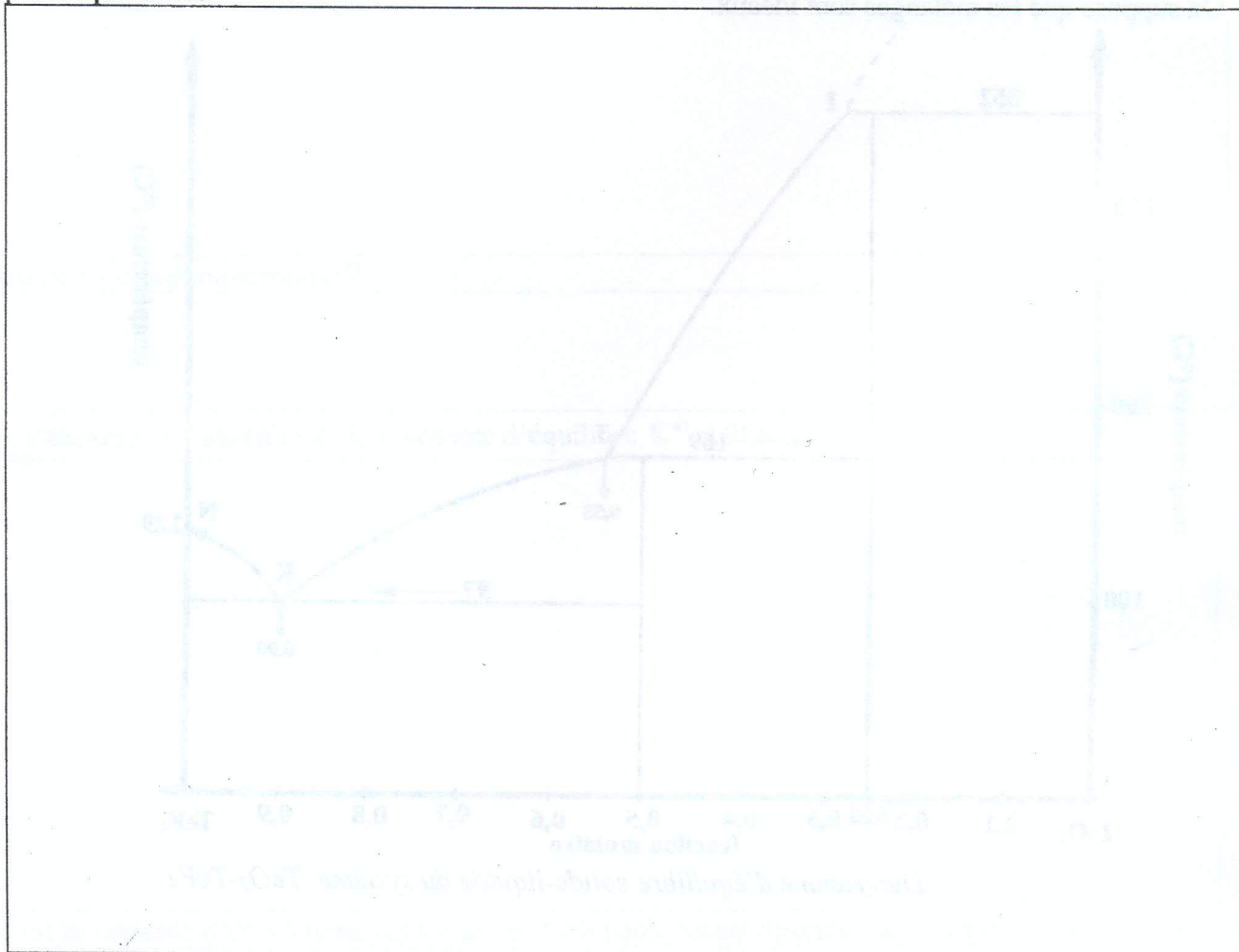
3) Écrire, les équations des transformations obtenues à 97°C et à 169°C et donner leurs noms.

À 97°C :

À 169°C :

4) On chauffe 5 mol d'un mélange $\text{TeO}_2\text{-TeF}_4$ de fraction massique en TeFe_4 , égale à 0,34 jusqu'à la température $(169 + \varepsilon)^\circ\text{C}$.

4-a) Déterminer à cette température la composition et la quantité de matière en mol de chacune des phases présentes.



4-b) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au chauffage de ce mélange, de la température 100°C jusqu'à 350°C en indiquant les phénomènes observés.

4-b) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au chauffage de ce mélange, de la température 100°C jusqu'à 350°C en indiquant les phénomènes observés.

5) Grandeurs thermodynamiques associées aux différents types d'équilibres solide-liquide

5-a) Établir l'expression donnant l'entropie molaire de fusion de $\text{TeO}_{2(\text{sd})}$ en fonction de la température.

5-b) Calculer sa valeur.

6) Propriétés colligatives :

Établir l'expression puis calculer la température à laquelle il faut refroidir une solution liquide de (TeF_4 et TeO_2) de composition $x_{\text{TeO}_2} = 0,05$, pour qu'apparaissent les cristaux de TeF_4 solide pur.

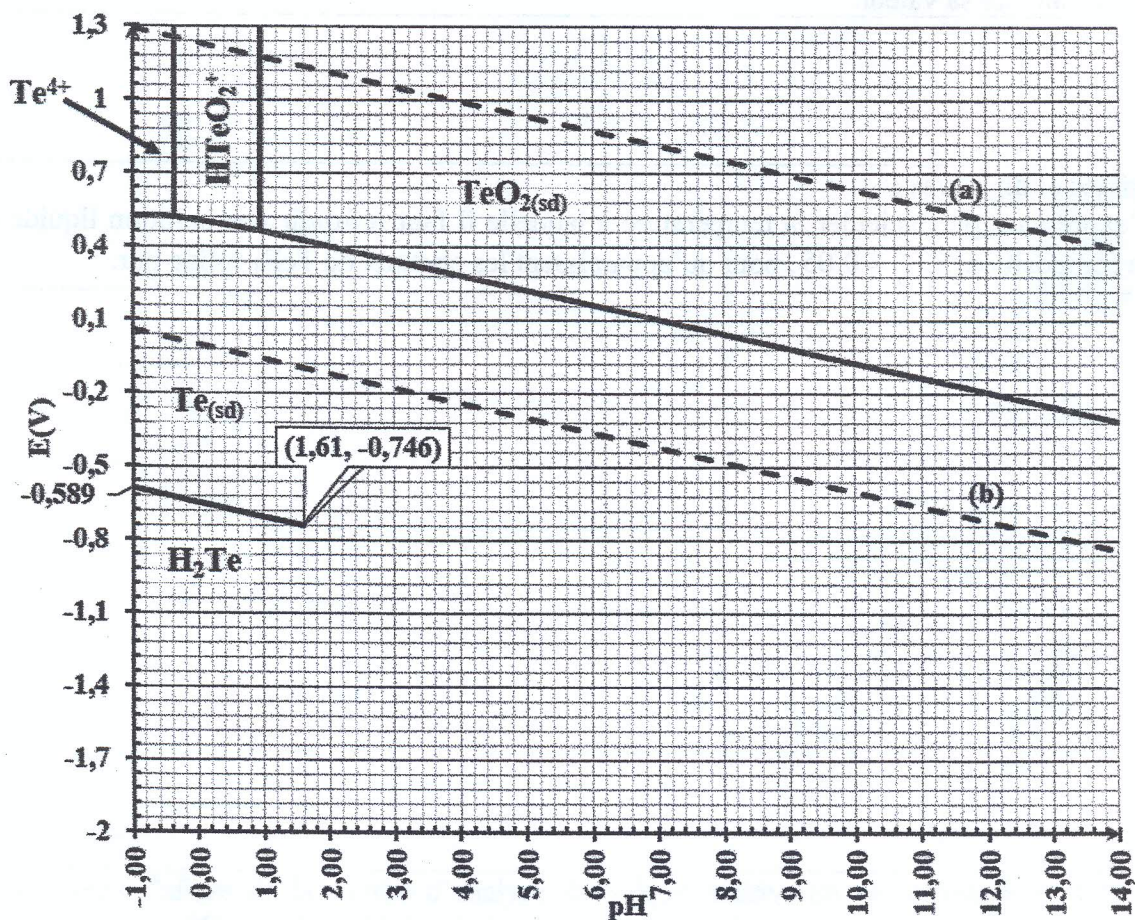
Problème IV : diagramme de Pourbaix

On se propose de compléter la construction du diagramme potentiel-pH simplifié du tellure pour une concentration totale en atomes de tellure dissous $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les entités considérées sont : $\text{Te}_{(\text{sd})}$, $\text{TeO}_{2(\text{sd})}$, $\text{Te}^{4+}_{(\text{aq})}$, $\text{HTeO}^{+}_{2(\text{aq})}$, $\text{Te}^{2-}_{2(\text{aq})}$, $\text{Te}^{2-}_{(\text{aq})}$, $\text{H}_2\text{Te}_{(\text{aq})}$ et $\text{HTe}^{-}_{(\text{aq})}$

Sur les droites frontières entre les entités dissoutes, la convention choisie est une égalité des concentrations en élément Tellure.

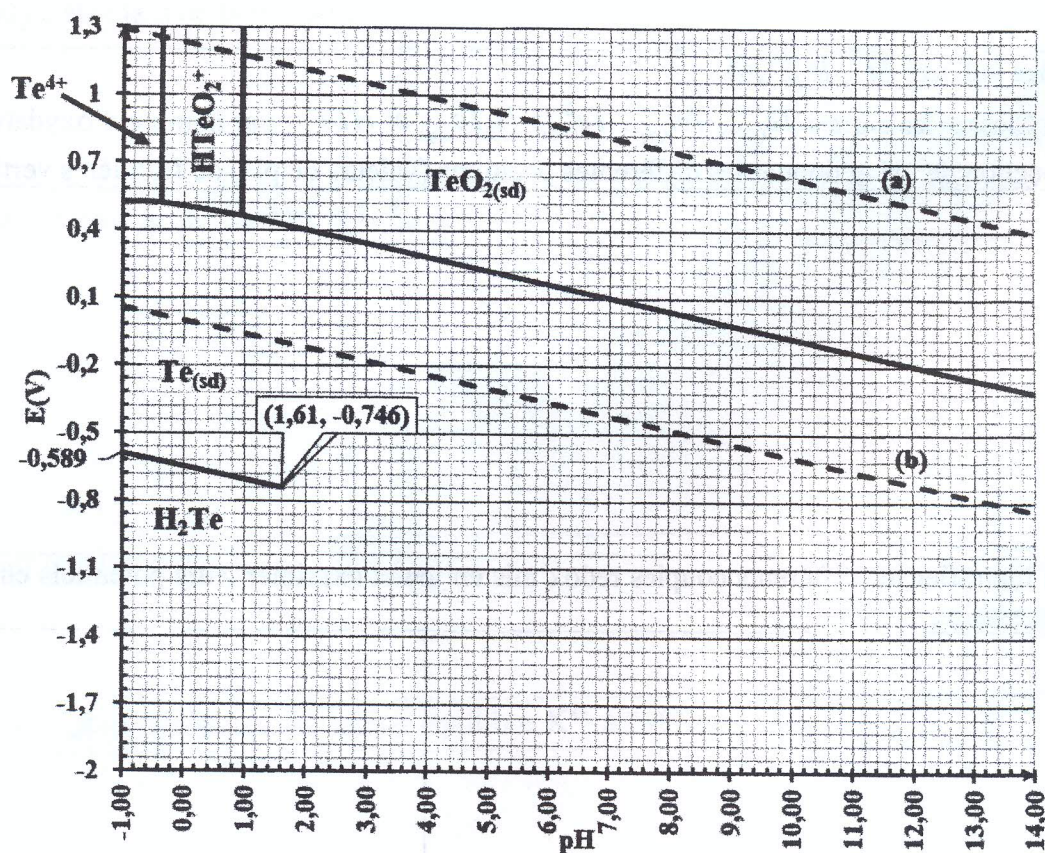
Les droites (a) et (b) représentent le diagramme potentiel-pH de l'eau. La pression partielle de chacune des espèces gazeuses sera prise égale à 1 bar.



I- Pour les valeurs de $pH \leq 1,61$ 1) Donner l'équation de la frontière E_1 séparant les espèces $Te_{(sd)}$ et $H_2Te_{(aq)}$.2) Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode $E_1^\ominus$ du couple $(Te_{(sd)}/H_2Te_{(aq)})$ **II- Pour les valeurs de $pH \geq 1,61$** 3) Classer les entités $Te_{(sd)}$, $Te_{2(aq)}^{2-}$, $Te_{(aq)}^{2-}$, $H_2Te_{(aq)}$ et $HTe_{(aq)}^-$ par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et donner les différentes positions (valeurs de pH) de frontières verticales.

4) Identifier les différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH si nécessaire.

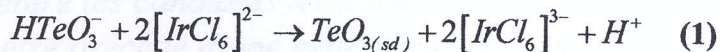
5) Compléter et indexer le diagramme potentiel-pH du tellure.



6) Discuter la stabilité de l'ion Te_2^{2-} en solution aqueuse désaérée et écrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

Problème V : cinétique chimique

On se propose d'étudier, à 298 K, la cinétique de l'oxydation du tellure Te (IV) sous forme de HTeO_3^- en tellure (VI) sous forme de trioxyde de tellure TeO_3 par l'hexachloroiridate (IV) $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ en milieu aqueux. L'équation bilan de la réaction s'écrit sous la forme :



1) En supposant que le système étudié est de volume constant, donner l'expression de la vitesse volumique :

- de disparition de HTeO_3^- et de $[\text{IrCl}_6]^{2-}$.

- d'apparition de $[\text{IrCl}_6]^{3-}$

2) Quelle relation peut-on écrire entre la vitesse volumique de la réaction et les vitesses de la question précédente.

3) Écrire la loi de vitesse prévue pour la réaction (1).

4) À partir d'une solution de $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ en $[\text{IrCl}_6]^{2-}$ et $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$ en HTeO_3^- on a obtenu les résultats suivants :

temps en h	0	90	270
$[\text{IrCl}_6]^{2-}$ en mol.L^{-1}	0,02	0,01	0,005

4-a) Déterminer l'ordre global de cette réaction.

Donner l'expression de la constante de vitesse de cette réaction.

4-b) Donner l'expression puis calculer la constante de vitesse de cette réaction.

Donner l'expression puis calculer la constante de vitesse de cette réaction.

FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages.
- Les quatre problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12,, 12 sur 12.**

Chimie organique

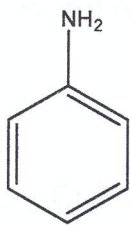
Notations et données numériques

Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35

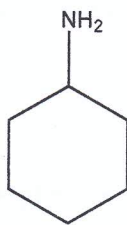
Notation : Groupe phényle : C_6H_5- , Ph-

Problème I (4,5 points) :

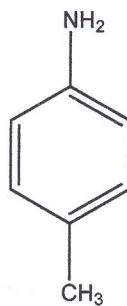
On considère les composés a, b et c suivants :



Composé a



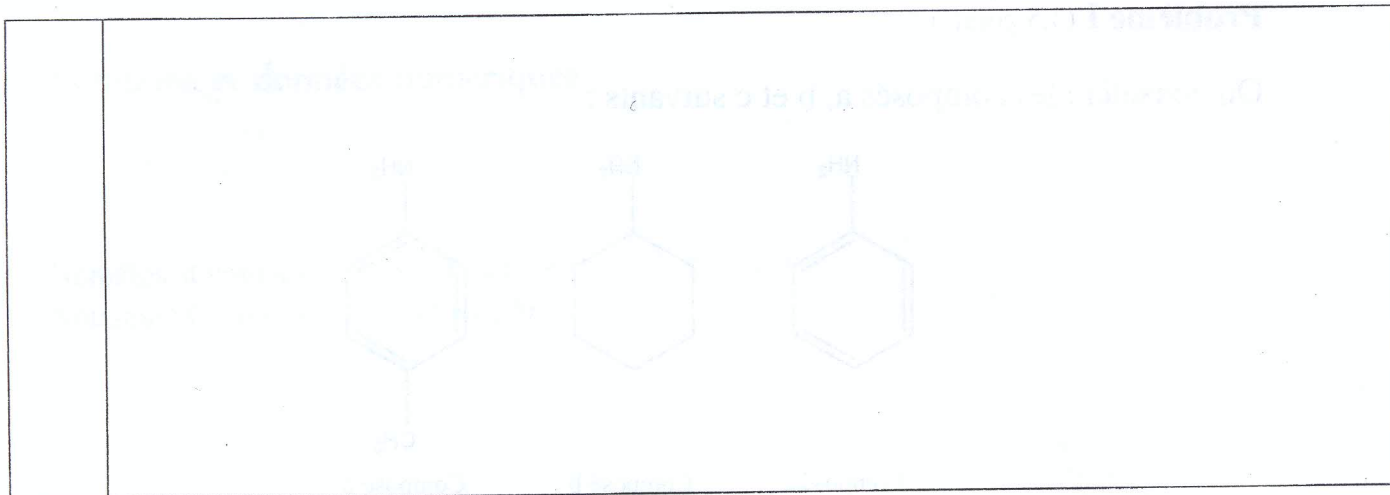
Composé b



Composé c

1- Ecrire, s'il y a lieu, pour chaque composé, ses formes mésomères limites.

1-



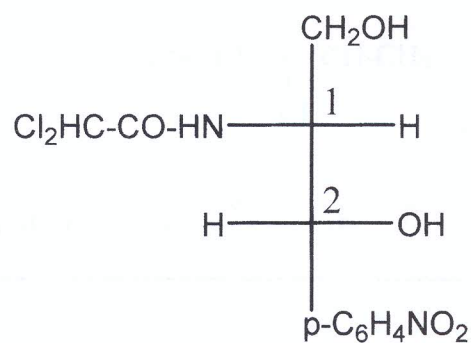
2- En justifiant la réponse, en déduire le classement des composés a, b et c par ordre de basicité décroissante.

2-	
----	--

Problème II (5,5 points) :

Le chloramphénicol est un antibiotique bactériostatique de la famille des phénicolés.

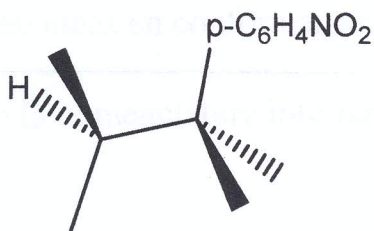
Sa projection de Fischer est représentée ci-dessous :

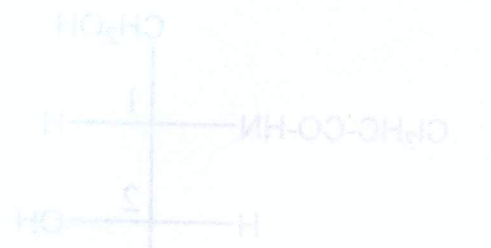


1- En indiquant clairement l'ordre de priorité des substituants, donner les configurations absolues des carbones asymétriques notés 1 et 2 dans le chloramphénicol.

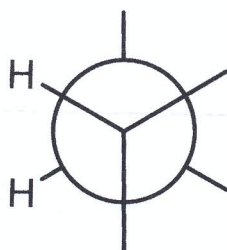
1-	
----	--

2- Compléter sa représentation de Cram selon le modèle ci-dessous :



2-	
----	--

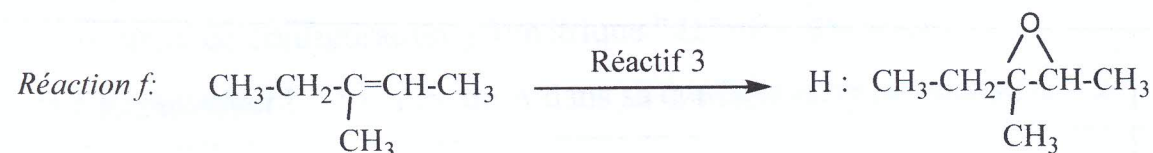
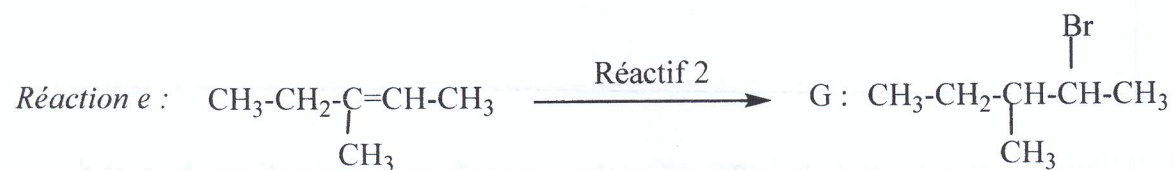
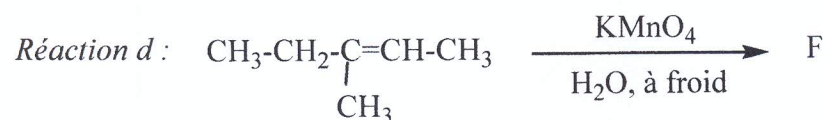
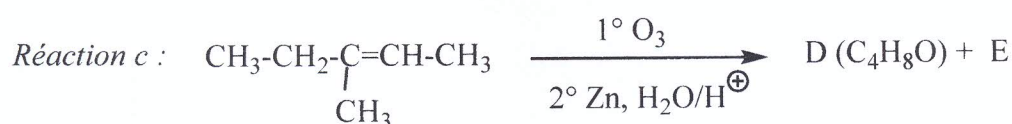
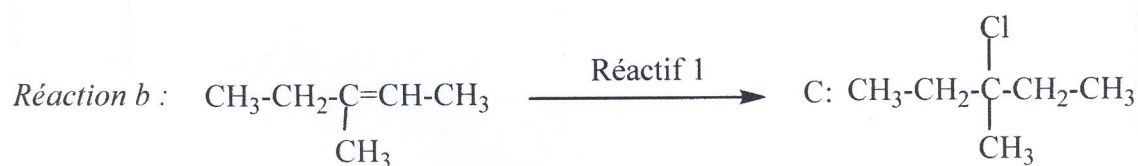
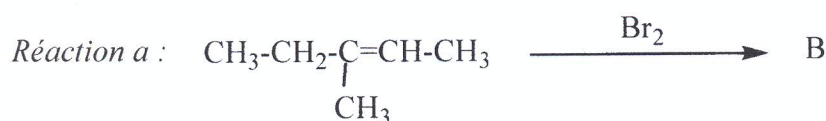
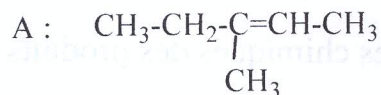
- 3- Compléter la projection de Newman correspondante selon le modèle ci-dessous.
Préciser s'il s'agit d'une forme Erythro ou Thréo en justifiant la réponse.



3-	
----	--

Problème III (10 points) :

On considère les réactions indépendantes suivantes réalisées sur le composé A.



Partie I : Dans toute cette partie, on ne tiendra pas compte de la stéréochimie et toutes les structures seront représentées en conformations planes.

I.1 Donner le nom de A selon la nomenclature internationale.

I.1	Donner la structure chimique du composé A.
-----	---

I.2 Donner les structures chimiques des produits B, D, E et F.

I.2	Donner les structures chimiques des produits B, D, E et F.
-----	---

I.3 Donner les réactifs 1, 2 et 3, respectivement dans les **réactions b, e et f**.

I.3	Donner les réactifs 1, 2 et 3, respectivement dans les réactions b, e et f.
-----	---

I.4 Sans écrire les réactions correspondantes, décrire les deux tests chimiques spécifiques pour chacune des fonctions dans les composés D et E obtenus dans la *réaction c*.

I.4	
-----	--

Partie II : Dans cette partie, on prendra uniquement comme substrat de départ l'isomère de configuration géométrique " E " de l'alcène A.

II.1 Représenter la structure de A dans sa configuration géométrique " E ".

II.1	
------	--

II.2 Représenter dans l'espace le mécanisme réactionnel de la *réaction a* et les stéréoisomères obtenus.

II.2

--	--

II.3 Donner leurs configurations absolues.

II.3	
------	--

II.4 Quelle est la relation qui relie ces stéréoisomères ?

II.4	
------	--

Partie III :

III.1 A partir du composé halogéné adéquat, on prépare le bromure de méthylmagnésium. Ecrire la réaction correspondante et décrire brièvement les conditions opératoires.

III.1	
-------	--

III.2 On fait réagir cet organomagnésien sur le composé H. Après hydrolyse acide, on isole un produit majoritaire I. Donner sa structure plane.

III.2	
-------	--

FIN DE L'ÉPREUVE