

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages dont 02 blanches.
- Les trois 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 14 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 14, 2 sur 14,, 14 sur 14.**

Chimie organique

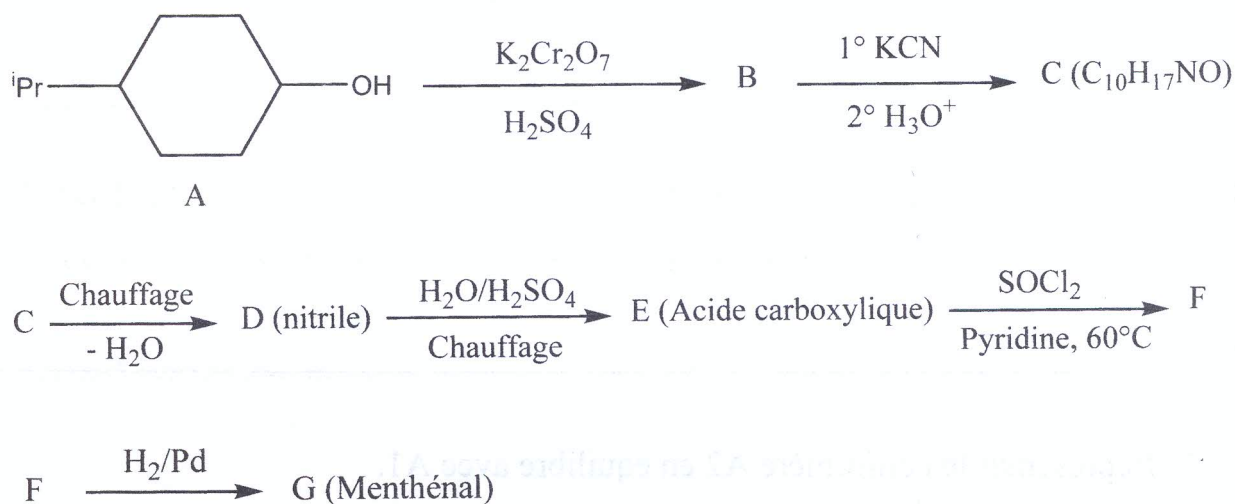
Remarques, notations et données numériques

- Les trois (03) problèmes sont indépendants.
- Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35
- Groupe phényle : C_6H_5- , Ph-
- Déplacements chimiques en RMN 1H de quelques groupes :

Protons CH_3	δ ppm	Protons CH_2	δ ppm	Protons CH	δ ppm
CH_3-C	0.9	CH_2-C	1.3	CH-R	1.5
CH_3-C-O	1.3	CH_2-C-O	1.9	CH-C-O	2.0
$CH_3-C=C$	1.6	$CH_2-C=C$	2.3	CH-C=C	2.6
CH_3-Ar	2.1-2.3	CH_2-Ar	2.6-2.8	CH-Ar	3.0
CH_3-CO-R	2-2.2	CH_2-CO-R	2.3-2.4	CH-CO-R	2.7
CH_3-NH_2	2.1-2.3	CH_2-NH_2	2.4-2.5	CH-N	2.8
CH_3-O	3.3	CH_2-O	3.2-3.4	CH-O	3.7-3.9
CH_3-C-Cl	1.4-1.6	CH_2-O-CO	4.1-4.3	CH-Cl	4.1-4.3
CH_3-C-Br	1.6-1.9	CH_2-Cl	3.6-3.7	CH-Br	4.2-4.4
CH_3-C-Cl	1.8-2	CH_2-Br	3.4-3.5	CH-I	4.3-4.4
		CH_2-I	3.2-3.3	CH-Aromatique (Ph)	7-8,5

Problème I (8,5 points) :

I- Le menthénal (G), dérivé du menthol, est un produit naturel extrait de l'Eucalyptus, entre autres. Il est essentiellement utilisé pour ses vertus homéopathiques. Synthétiquement, il est possible de l'obtenir selon plusieurs voies de synthèse, notamment, à partir du composé A selon la suite réactionnelle suivante :

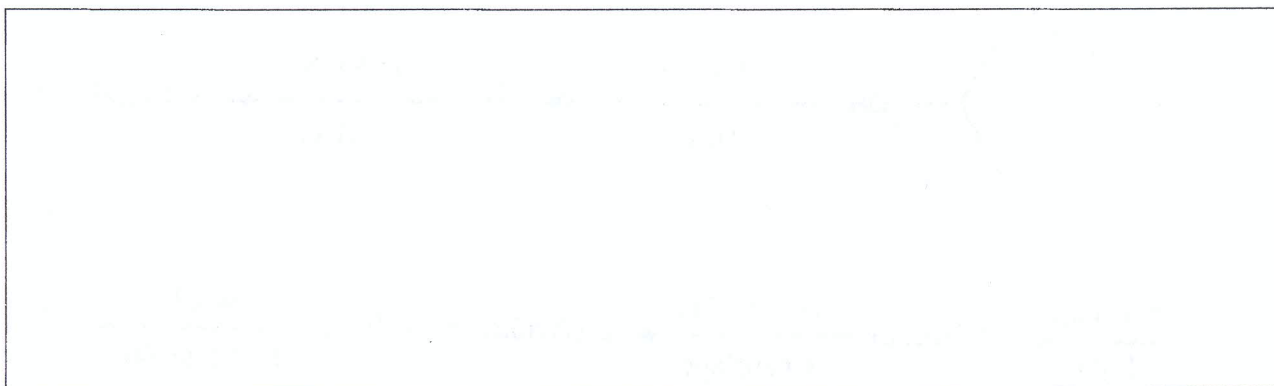
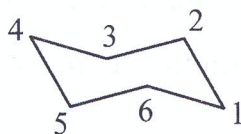


1- Donner le nom de A selon la nomenclature systématique internationale.

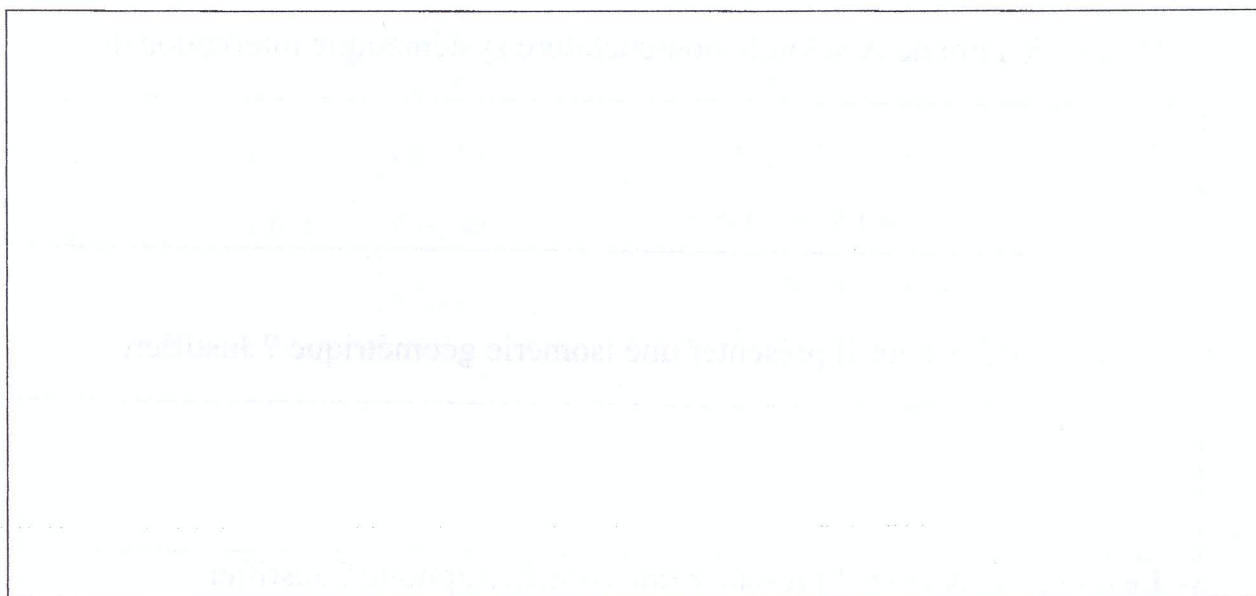
2- Le composé A peut-il présenter une isomérisation géométrique ? Justifier.

3- Le composé A peut-il présenter une isomérisation optique ? Justifier.

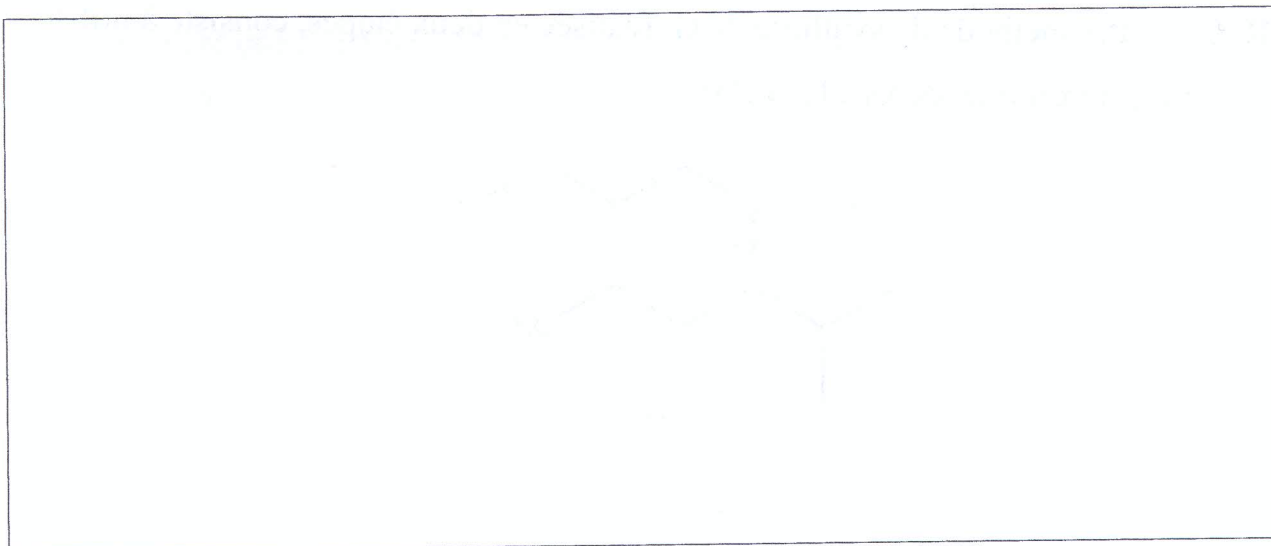
- 4- En adoptant la conformation chaise ci-dessous, représenter le stéréoisomère *Cis* de A le plus stable, qu'on appellera A1. Les numéros des carbones indiqués correspondent à la nomenclature de A.



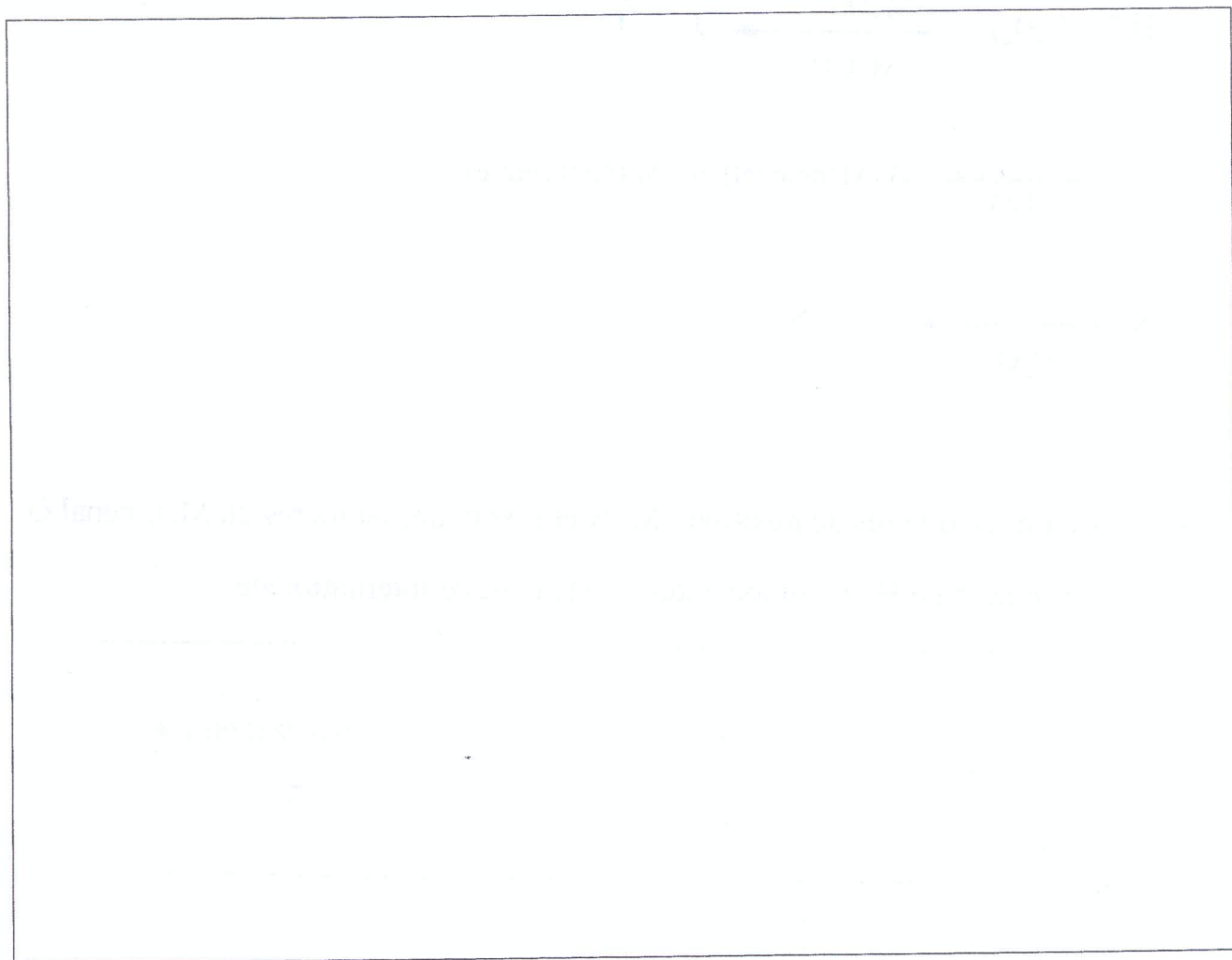
- 5- Représenter le conformère A2 en équilibre avec A1.



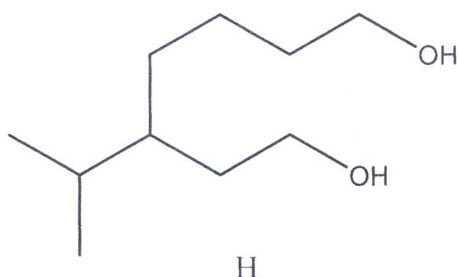
- 6- Représenter les isomères de configuration *Trans* de A, que l'on appellera A3 et A4. Parmi tous les isomères de A, désigner celui qui a la conformation la plus stable. Justifier.



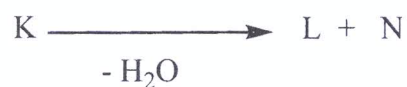
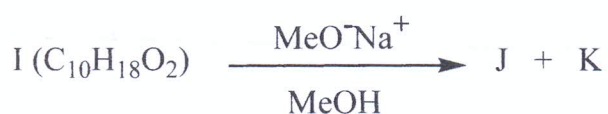
- 7- Sachant que le composé E est l'acide 4-isopropylcyclohex-1-ène carboxylique, donner toutes les structures chimiques planes de B à G.



II. Une autre méthode de synthèse de G, réalisée en deux étapes, consiste à utiliser comme substrat de départ, le diol H.



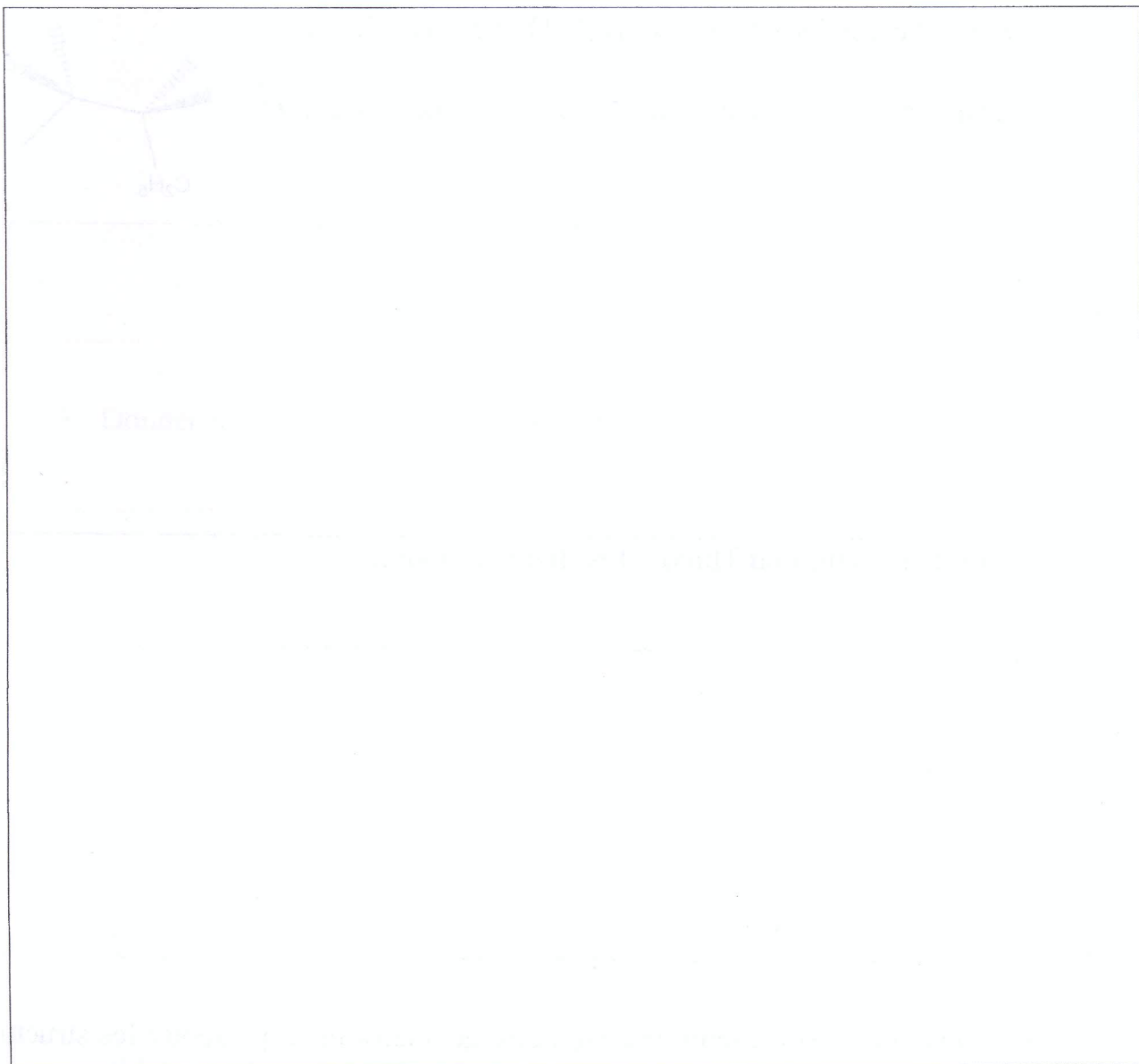
La séquence réactionnelle débute par une oxydation douce de H en présence de PCC (Pyridine Chloro Chromate). Il en résulte un produit I de formule brute $C_{10}H_{18}O_2$. Celui-ci est soumis aux réactions suivantes :



J et K sont des isomères de position. M, N et L sont des isomères du Menthénal G.

1-Donner le nom de H en nomenclature systématique internationale.

2- Sachant que L est plus stable que N, identifier les structures chimiques de I, J, K, L, M et N.

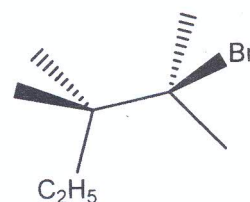


3- Citer un test spécifique de la fonction chimique dans I.

Problème II (6,75 points) :

I- On considère le (2S,3S)-2-Bromo-3-méthylpentane désigné par A. L'action de la soude NaOH sur A dans un solvant aprotique conduit par une réaction bimoléculaire à deux produits : B (C_6H_{12}) et C($C_6H_{14}O$).

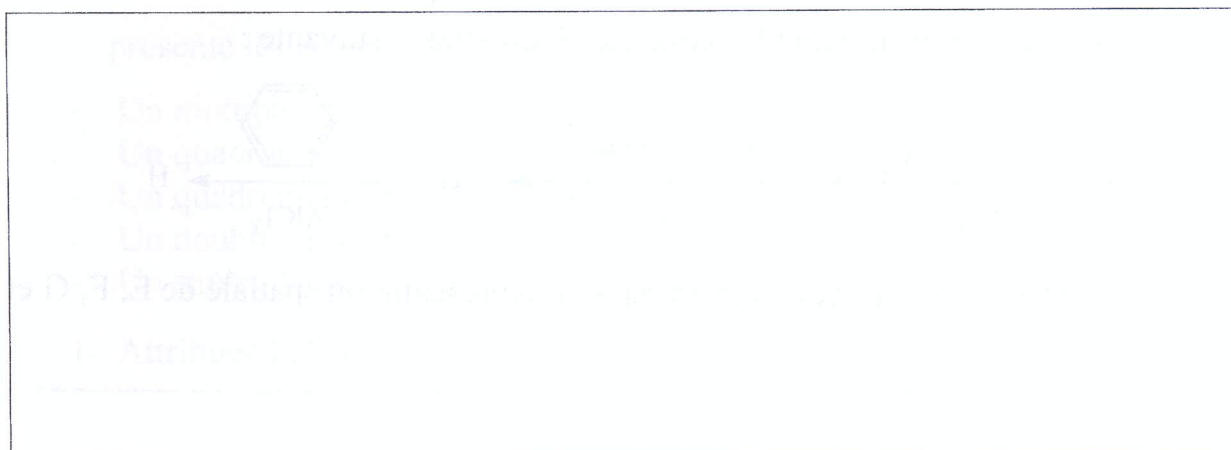
1- Donner la représentation de A selon le modèle ci-contre :



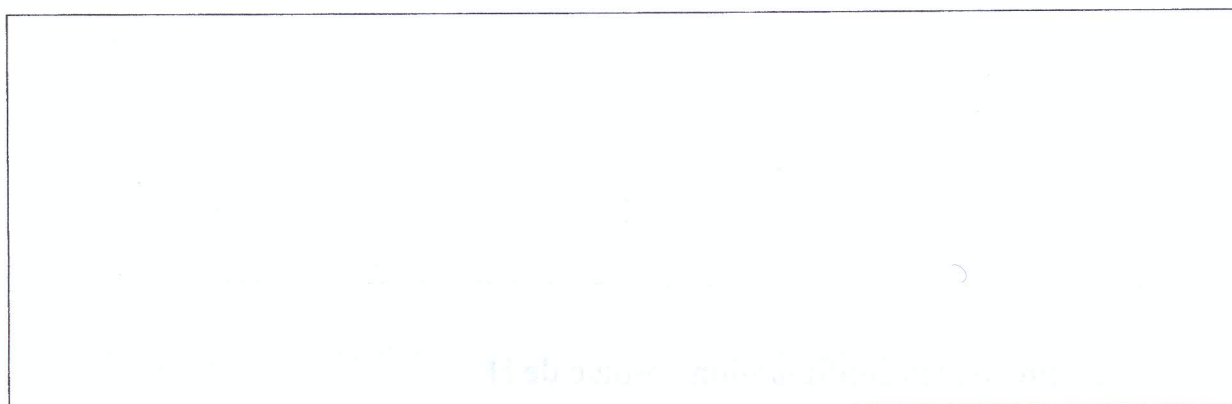
2- A est-il Erythro ou Thréo ? Justifier la réponse.

3- Sachant que B présente une isomérisie géométrique, représenter les structures planes de B et de C.

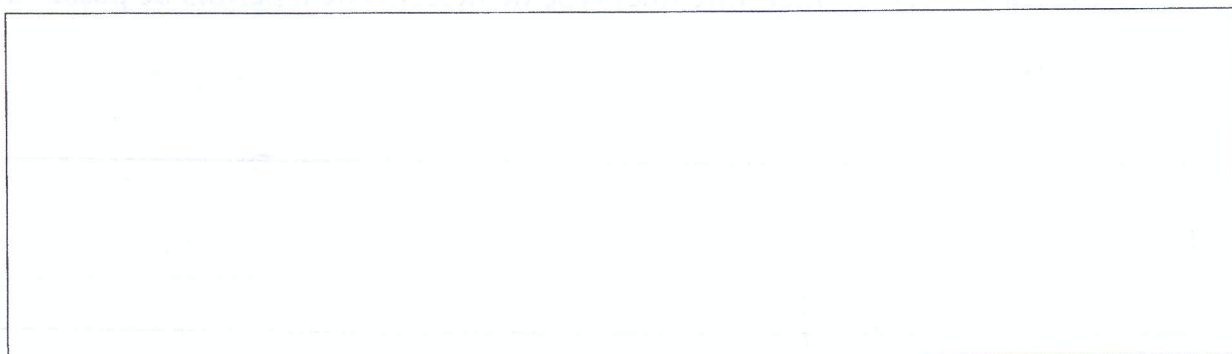
4- Détailler le mécanisme réactionnel conduisant à B.



5- Donner les configurations de B et de C.



6- Quel serait le produit majoritaire D, isomère de B, de la réaction si on remplaçait le NaOH par le ter-butylate de potassium ($t\text{BuOK}$) ? Donner sa représentation spatiale.



II- Le composé C est d'abord oxydé en présence de $K_2Cr_2O_7$ et d'acide sulfurique pour donner E. E, subit la séquence réactionnelle suivante :



1- Donner les structures chimiques en représentation spatiale de E, F, G et H.

2- Préciser la configuration absolue de H.

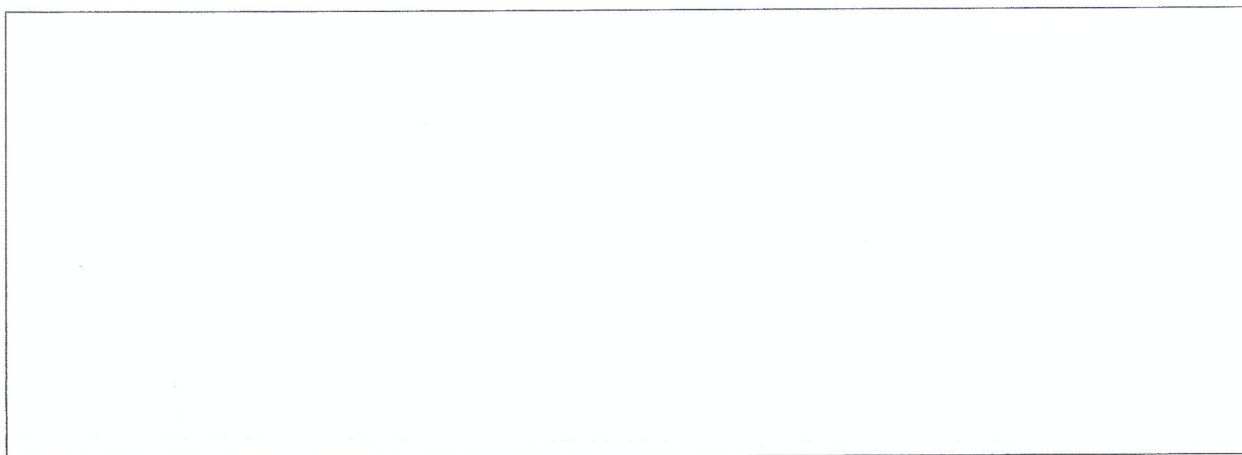
3- Sans le représenter, dire quel type de mécanisme a permis de passer de G à H.

Problème III (4,75 points) :

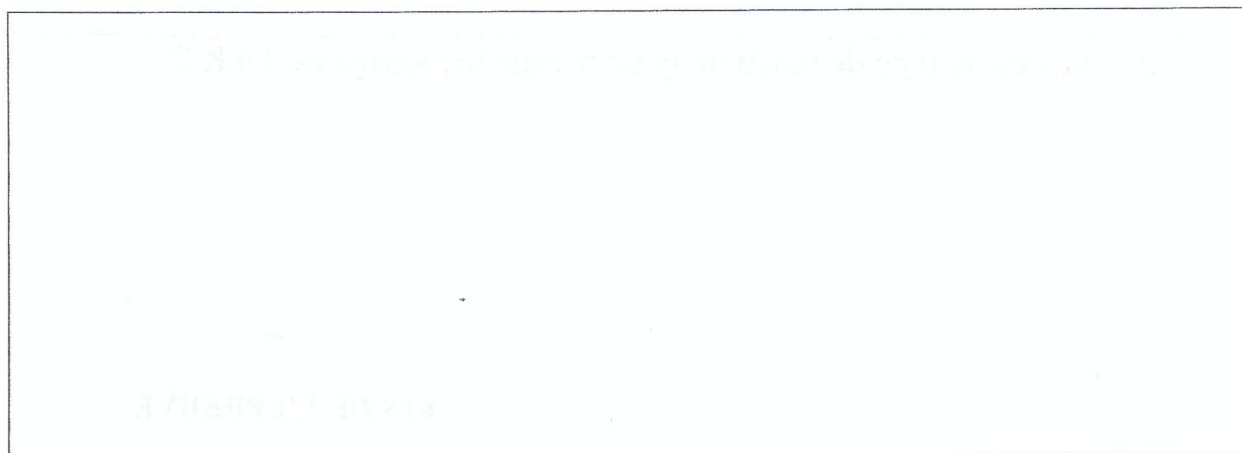
I- Le spectre de RMN du proton d'un composé M de formule brute $C_{11}H_{14}O$ présente les signaux suivants :

- Un multiplet d'intensité 5 protons centré à 7,35 ppm.
- Un quadruplet d'intensité 2 protons à 2,49 ppm.
- Un quadruplet d'intensité 1 proton à 3,74 ppm.
- Un doublet d'intensité 3 protons à 1,43 ppm.
- Un triplet d'intensité 3 protons à 1,21 ppm.

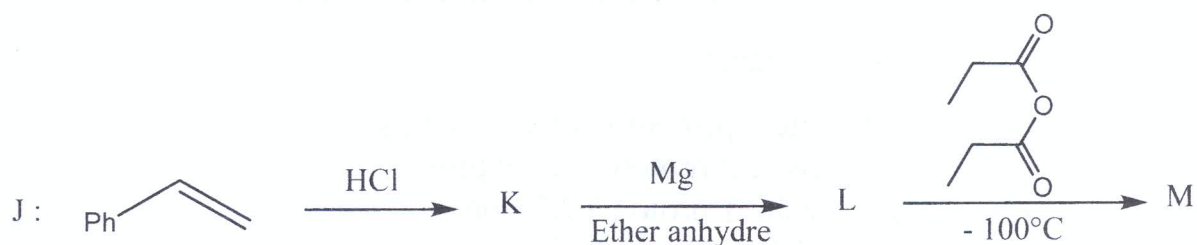
1- Attribuer à chaque signal le fragment hydrocarboné correspondant.



2- Proposer une structure compatible avec ces données (Consulter le tableau des déplacements chimiques en RMN de la page 2).



II- Le composé M peut être synthétisé à partir du styrène J selon la suite réactionnelle suivante :



1- Identifier les structures chimiques de K et L.

2- Quel est le type de réaction ayant permis le passage de J à K ?

FIN DE L'EPREUVE

CONSIGNES

- 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.
- Ne joindre aucun brouillon.
- 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

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 :

- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- ESH : électrode standard à hydrogène.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

	Hydrazine (N_2H_4)	Eau (H_2O)
Moment dipolaire (D)	1,75	1,85
Masse molaire (g.mol^{-1})	32	18

À 298 K,

- Sous la pression 1 bar :

	$S_m^\ominus / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$
$\text{N}_{2(\text{g})}$	191,6
$\text{Fe}_{(\text{sd})}$	27,3
$\text{Fe}_4\text{N}_{(\text{sd})}$	158,5

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $K_a(\text{NH}_4^+ / \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}) = 5,37 \times 10^{-10}$
- Potentiel redox standard (à $\text{pH} = 0$) : $E^\ominus(\text{N}_2\text{H}_{4(\text{aq})} / \text{NH}_4\text{OH}_{(\text{aq})}) = 0,916 \text{ V} / \text{ESH}$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

Equation aux dimensions :

- $[\text{J.C}^{-1}] = \text{V}$

Problème : équilibre chimique

On étudie la réaction d'équation-bilan : $N_{2(g)} + 8Fe_{(sd)} = 2Fe_4N_{(sd)}$ (1) pour laquelle on a :

$$\Delta_r H_{298K}^\ominus = -21,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

1) Donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant uniquement les constituants écrits dans l'équation (1).

2) Peut-on choisir arbitrairement pour un tel système en équilibre, la température et la quantité de matière de $N_{2(g)}$? Justifier la réponse.

3) Lorsque l'on monte en altitude, la pression diminue. On suppose que système (1) est initialement à l'équilibre. Quel est l'effet de cette diminution de pression à température constante sur un système fermé en équilibre selon l'équation (1) ?

4) Quel est l'effet sur un système fermé en équilibre selon l'équation (1), d'une augmentation de la température suite à un chauffage à pression constante.

5) Que valent les enthalpies standard de formation du diazote gazeux et du fer solide à 298 K ? Justifier la réponse.

6) Déterminer numériquement la valeur de l'enthalpie standard de formation de $Fe_4N_{(sd)}$ à 298 K.

7) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre $K_{298K}^\ominus$.

Problème : cristallographie

Le nitrure de vanadium(III), VN, est un cristal supposé ionique qui cristallise dans le système cubique.

1) Quelles seraient les structures types envisageables pour ce nitrure ?

2) L'analyse d'un échantillon de VN par diffraction des rayons X de premier ordre, de longueur d'onde 154 pm, donne une réflexion $\theta = 40,32^\circ$ pour la famille des plans réticulaires (222).

2-a) Donner l'expression puis calculer la distance réticulaire correspondant à cette famille de plans.

2-b) En déduire le paramètre de la maille.

3) Sachant que la longueur de la liaison V-N vaut 206,1 pm, préciser dans ce cas la structure réellement adoptée par VN.

4) Donner la description de la maille et de son contenu.

5) Rappeler la condition de stabilité de ce type structural.

Problème : étude de l'équilibre liquide-vapeur du diazote pur

1) Rappeler la définition du potentiel chimique d'un corps pur dans une phase φ , $\mu^{*\varphi}$ à partir de l'enthalpie libre du corps pur $G^{*\varphi}$.

2) Soit un système fermé contenant une certaine quantité d'un corps pur dans une phase φ . Donner l'expression de la différentielle de son l'enthalpie libre molaire $dG_m^{*\varphi}$.

3) Établir l'expression du potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée à une température T en fonction de la pression p et du potentiel chimique standard : $\mu_T^{\ominus,cd}$ à la température T , en supposant que son volume molaire $V_m^{*,cd}$ indépendant de la pression.

Nous supposons dans la suite du problème que le terme en $V_m^{*,cd}$ est négligeable.

4) Donner l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température T en fonction de la pression p , de la pression de référence $p^{\ominus}$ et du potentiel chimique standard : $\mu_T^{\ominus,g}$.

5) Soit un système fermé contenant du diazote dans deux phases (liquide et gaz) en équilibre.

5-a) Quelle est la relation entre les potentiels chimiques du diazote pur à l'équilibre ?

5-b) Trouver l'expression du logarithme népérien de la pression d'équilibre p_{liq}^{σ} entre la phase liquide et la phase gazeuse du diazote pur : $\ln(p_{liq}^{\sigma}/p^{\ominus})$, en fonction des potentiels chimiques standard $\mu_T^{\ominus,liq}$ et $\mu_T^{\ominus,g}$ du diazote pur.

5-c) À partir de la relation $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2}$, exprimer $\left(\frac{\partial(\mu^{\ominus}/T)}{\partial T}\right)$; on notera $H_m^{\ominus}$, l'enthalpie molaire standard.

5-d) Montrer à partir des deux questions précédentes que la différentielle de la pression d'équilibre, en fonction de la température T suit la loi différentielle :

$$\frac{d \left[\ln \left(p_{\text{liq}}^{\sigma} / p^{\ominus} \right) \right]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}}{R \times T^2}$$

Où $\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus}$, désigne l'enthalpie molaire standard de vaporisation du diazote, supposée indépendante de la température T .

--	--

5-e) Montrer qu'on peut exprimer la pression de vapeur saturante du diazote pur en fonction de la température sous la forme :

$$\ln \left(\frac{p_{\text{liq}}^{\sigma}}{p^{\ominus}} \right) = A - \frac{B}{T}$$

A et B sont des constantes.

--	--

5-f) Sachant que l'enthalpie molaire standard de vaporisation de $\text{N}_2(\text{liq})$: $\Delta_{\text{vap}} H_m^{\ominus} = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la température de vaporisation standard : $T_{\text{vap}}^{\ominus} = 77,34 \text{ K}$, déterminer les valeurs des constantes A et B lorsque la pression est exprimée en bar et la température absolue T en K.

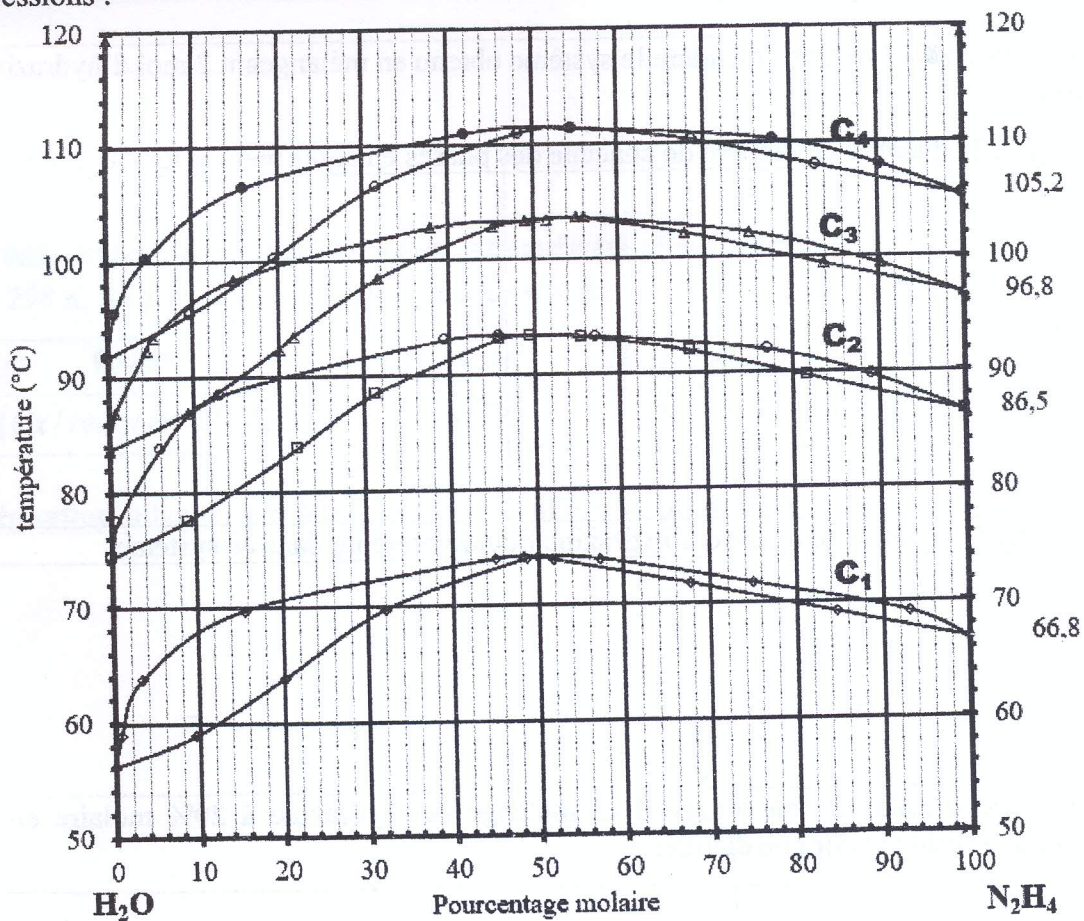
--	--

Problème : Diagramme d'équilibre liquide-vapeur

1) Comment expliquer que les températures de vaporisation de l'hydrazine pur sont plus élevées que celles de l'eau pur ?

2) Que peut-on dire de la solubilité à l'état liquide de l'hydrazine dans l'eau. Justifier la réponse en comparant les interactions dans les mélanges.

On considère la superposition des diagrammes d'équilibre liquide-vapeur du système hydrazine-eau sous différentes pressions :



Diagrammes d'équilibre liquide-vapeur du système $N_2H_4-H_2O$

3) Attribuer les pressions $p_1 = 0,17$ bar, $p_2 = 0,38$ bar, $p_3 = 0,55$ bar et $p_4 = 0,75$ bar, aux diagrammes d'équilibre liquide-vapeur noté de C_1 jusqu'à C_4 . Justifier la réponse.

p/ bar	Diagramme C_i	Justification
0,17		
0,38		
0,55		
0,75		

4) Les mélanges hydrazine-eau se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

5) Comment peut-on différencier un mélange azéotropique, d'un corps pur ?

6) Sous une pression 0,38 bar, un mélange liquide d'hydrazine et de l'eau commence à bouillir à la température 84°C. En déduire la composition :

6-a) de ce mélange liquide :

6-b) des premières bulles de vapeur :

6-c) des dernières gouttes de liquide :

7) Sous une pression de 0,17 bar, on considère le système obtenu en mélangeant 2 mol d'hydrazine et 18 mol d'eau liquides.

7-a) Calculer la quantité de matière de chacune des phases en équilibre à la température 64°C.

--	--

7-b) Calculer la quantité de matière d'hydrazine liquide présente dans ce système.

8) On procède à une distillation fractionnée d'un mélange eau-hydrazine à 20% molaire en hydrazine. Qu'obtient-on comme résidu et comme distillat ?

Problème : électrochimie

I- Constantes d'équilibres associées aux réactions acido-basique

En solution aqueuse, l'acide $N_2H_6^{2+}$ est un diacide dont les constantes d'acidité à 25°C, sont respectivement égales à $K_{a1} = 10^{-0,30}$ et $K_{a2} = 10^{-7,9}$.

1) Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu le couple $N_2H_{6(aq)}^{2+} / N_2H_{4(aq)}$.

2) S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier la réponse.

3) Écrire la loi d'action de masse correspondant à cette réaction.

4) Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

II- Détermination des potentiels standard d'oxydoréduction :

On donne à 298 K, les potentiels redox standard à pH = 0 :

Couple	$N_{2(g)} / N_2H_{6(aq)}^{2+}$	$N_{2(g)} / NH_4^+(aq)$
$E^\ominus (Ox / red) / \text{en } (V / ESH)$	-0,196	0,275

5) Écrire l'équation-bilan de la réaction associée à chacun de ces deux couples redox.

6) Déduire la valeur du potentiel redox standard du couple $N_2H_{6(aq)}^{2+}/NH_{4(aq)}^+$.

On donne à 298 K, les potentiels chimiques standard des entités :

Entités	$N_2H_{5(aq)}^+$	$NH_{4(aq)}^+$	$H_{2(g)}$	$H_{(aq)}^+$
$\mu^\ominus (kJ.mol^{-1})$	80,6	-78,0	0	0

7) Montrer que l'expression du potentiel redox standard du couple $N_2H_{5(aq)}^+/NH_{4(aq)}^+$ s'écrit en fonction des potentiels chimiques standard des différentes entités qui apparaissent dans l'équation-bilan de la réaction associée à ce couple. Calculer sa valeur.

III- Étude du diagramme de Pourbaix

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote à 298 K, pour une concentration totale en atomes d'azote dissous $C_{tra} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

8) Déterminer le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'azote dans chacune des entités suivantes :

$N_2H_{4(aq)}$, $N_2H_{5(aq)}^+$, $N_2H_{6(aq)}^{2+}$, $NH_{4(aq)}^+$ et $NH_4OH_{(aq)}$.

9) Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et déterminer les valeurs des pH limitant les frontières verticales.

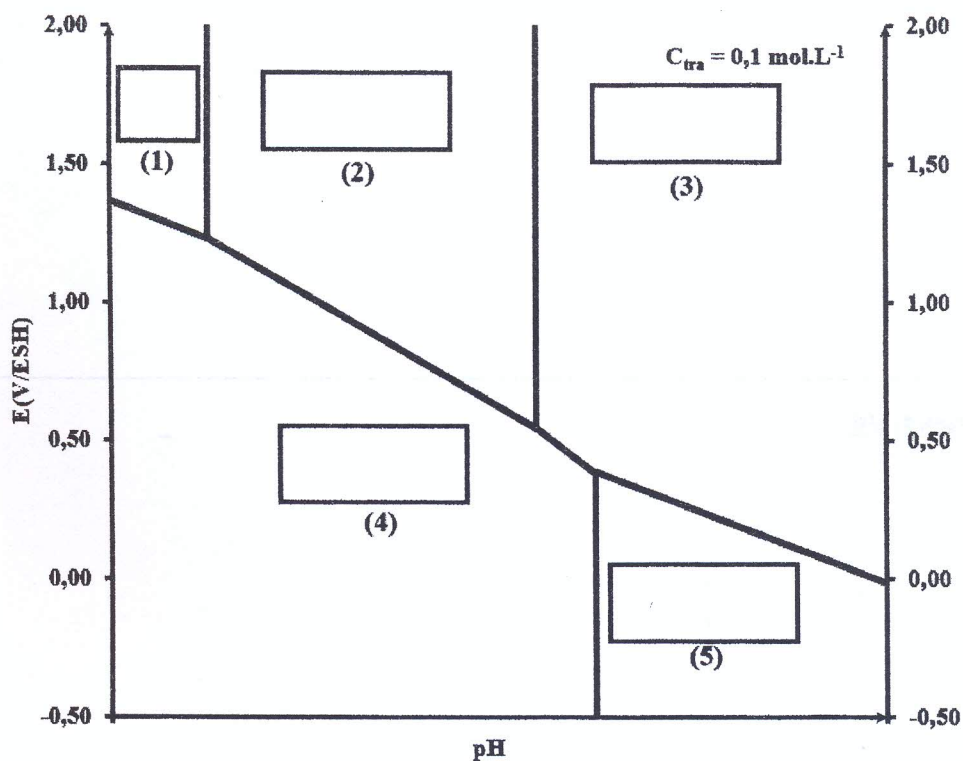
--	--

--

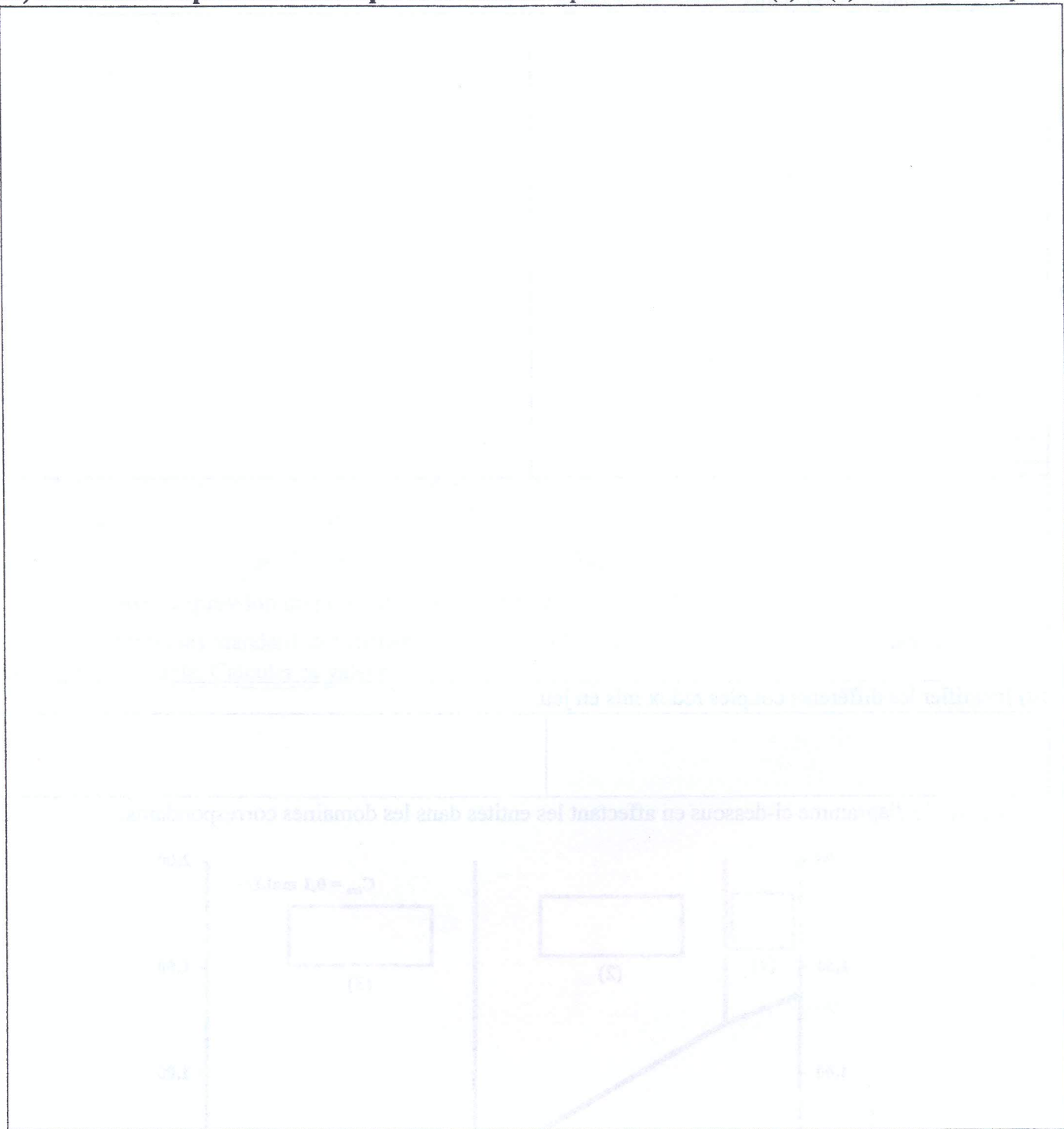
10) Identifier les différents couples redox mis en jeu.

--	--

11) Indexer le diagramme ci-dessous en affectant les entités dans les domaines correspondants.



12) Déterminer l'expression numérique de la frontière séparant les domaines (3) et (5) en fonction du pH.



FIN DE L'ÉPREUVE