

## CONSIGNES

### Format et rédaction :

- Cette épreuve est composée de 11 pages + 1 page vide.
- Tous les résultats doivent être inscrits dans les espaces réservés à cet effet.

### Calculs et matériel autorisé :

- Vous êtes autorisé(e) à utiliser des calculatrices électroniques de poche non programmables.
- Chaque calcul doit être précédé d'une expression littérale.

### Communication et restrictions :

- Aucun échange de réponses ou de matériel n'est autorisé entre les candidats.
- Les réponses numériques doivent inclure des unités correctes pour être prises en compte.
- Toutes les réponses doivent être justifiées.

### Utilisation de l'espace disponible :

- En cas de besoin, utiliser la page vides à la fin du cahier. Signaler son utilisation dans l'espace réservé à la réponse finale.

### Brouillons et corrections :

- Aucun brouillon ne doit être joint à votre copie.
- Si le candidat constate une anomalie dans l'énoncé durant l'épreuve, il est tenu de la noter sur sa copie et de poursuivre sa composition en explicitant les modifications qu'il a été amené à effectuer.

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

# Concours Biologie et Géologie

## Chimie inorganique

## Recommandations, 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 mélanges liquides ou solides sont supposés idéaux.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.
- Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation  $H^+$  de préférence à la notation  $H_3O^+$ .

### Notations :

- L'exposant  $\ominus$  signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- $x_i$  : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $\mu_i^\varphi$  : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase  $\varphi$ .

### 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 :  $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .
- Concentration standard :  $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Données numériques :

- Masse molaire atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $Pt = 195,05$ .
- Numéros atomiques (Z) :  $H = 1$  ;  $O = 8$ .
- Électronégativités (échelle de Pauling) :  $Ru = 2,20$  ;  $O = 3,44$  ;  $H = 2,20$ .

### À 298 K,

- La constante de Nernst :  $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$ .
- La constante d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

## Problème I : atomistique-liaison chimique

### A. Étude structurale

- Le Ruthénium est un élément chimique de symbole Ru, de configuration électronique dans son état fondamental :  $[\text{Kr}] 5s^1 4d^7$ .

Ru

101,07 g.mol<sup>-1</sup>

Q1) Déterminer le numéro atomique du ruthénium.

Q2) Déterminer la position (ligne, colonne) du ruthénium dans le tableau périodique des éléments chimiques. Justifier la réponse.

Q3) À quel bloc et à quelle famille appartient-il ? Justifier la réponse.

Q4) L'atome de ruthénium est-il para ou diamagnétique ? Représenter les cases quantiques relatives à la couche de valence.

- En présence du dioxygène, le ruthénium se transforme en tétr oxyde de ruthénium RuO<sub>4</sub>.

Q5) Analyser la nature de la liaison entre le ruthénium et l'oxygène en termes de caractère ionique et covalent.

Q6) Donner une structure de Lewis de la molécule RuO<sub>4</sub>.

Q7) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Q8) Donner une représentation spatiale de cette molécule.

À l'état solide,  $\text{RuO}_4$  est un cristal de couleur jaune, qui présente un faible point de fusion ; ne conduit pas le courant électrique (isolant), il est peu soluble dans les solvants polaires. Par contre il est très soluble dans les solvants apolaires tel que : le tétrachlorométhane «  $\text{CCl}_4$  ».

**Q9)** À quelle catégorie de solide cristallin appartient  $\text{RuO}_4$  ?

**Q10)** Identifier le(s) type(s) de forces qui assurent la cohésion du cristal  $\text{RuO}_4$ . Justifier la réponse.

## B. Mise en solution du tétroxyde de ruthénium dans l'eau

**Q11)** Décrire les étapes de la dissolution de 10 g de  $\text{RuO}_4$  dans 500 mL d'eau. Expliquer ce qui se passe au niveau moléculaire.

**Q12)** Écrire l'équation chimique de la dissolution de  $\text{RuO}_4(\text{sd})$ .

**Q13)** Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.

**Q14)** Comparer qualitativement la solubilité de  $\text{RuO}_4(\text{sd})$  dans l'eau et dans le cyclohexane. Expliquer les différences observées en fonction des interactions soluté-solvant.

## Problème II : cristallographie

Le ruthénium forme avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, l'ensemble des « platinoïdes ».

Le platine (Pt) est un métal noble cristallisant dans le système cubique de paramètre  $a = 392 \text{ pm}$  ;  $\rho = 21,5 \text{ g.cm}^{-3}$  étant sa masse volumique.

|    |    |    |
|----|----|----|
| Ru | Rh | Pd |
| Os | Ir | Pt |

**Q15)** Quel est le mode du réseau de bravais correspondant ?

**Q16)** Donner les coordonnées réduites des atomes de platine.

|  |
|--|
|  |
|--|

**Q17)** Dessiner les traces des atomes de la maille du Pt dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110) en précisant la tangence entre les atomes.

|  |
|--|
|  |
|--|

**Q18)** Représenter sur la même figure, une projection cotée des positions des sites octaédriques et tétraédriques sur le plan passant par l'origine de la famille (001).

|  |
|--|
|  |
|--|

**Q19)** Donner l'expression puis calculer le rayon atomique  $R_{Pt}$  du platine.

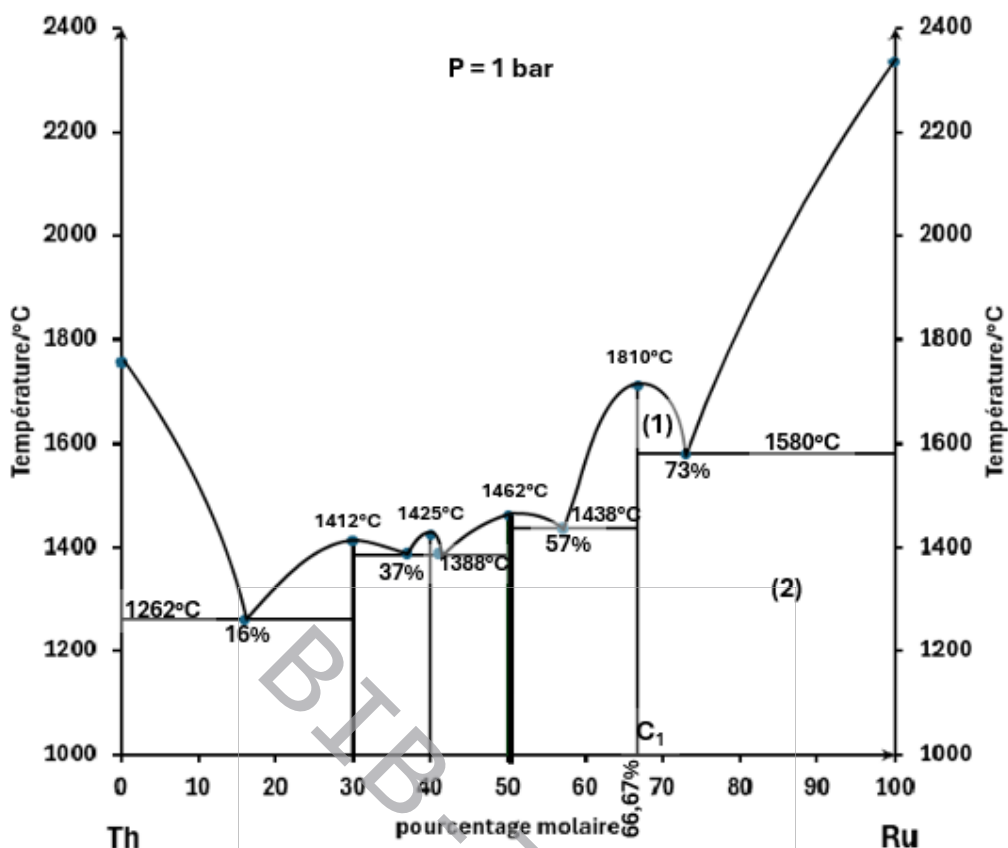
|  |  |  |
|--|--|--|
|  |  |  |
|--|--|--|

**Q20)** Établir en fonction du rayon de l'atome de « Pt » puis calculer la taille maximale  $R_{oct}$  (habitabilité) que doit présenter un atome susceptible d'occuper (sans déformation) les sites octaédriques du réseau.

|  |
|--|
|  |
|--|

### Problème III : diagramme d'équilibre solide-liquide

■ Le diagramme binaire solide-liquide, sous une pression  $p = 1\text{ bar}$ , des mélanges Thorium (Th)- Ruthénium (Ru) est représenté sur la figure ci-dessous.



**Q21)** D'après l'allure du diagramme, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale :

À l'état liquide :

À l'état solide :

**Q22)** Déterminer la formule chimique du composé défini à 66,7% molaire en « Ru ».

**Q23)** Préciser la nature de sa fusion.

**Q24)** Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines (1) et (2).

Domaine (1) :

Domaine (2) :

**Q25)** Indiquer le nom donné au point de composition 73% et à la température 1580°C.

**Q26)** Indiquer deux propriétés remarquables du mélange correspondant.

**Q27)** Écrire l'équation de la transformation obtenue à 1580°C et donner le nom de cette transformation.

**Q28)** Considérons, à 1200°C et sous la pression 1bar, un mélange composé de 8 mol de « Ru » et 2 mol de « Th ». Indiquer dans quel domaine du diagramme se trouve le point représentatif du système.

BIB-IPRIS

**Q29)** Calculer la quantité de matière de chacune des phases présentes en ce point.

- L'équation de la branche liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide et le solide « Th » pur est décrite par la relation :

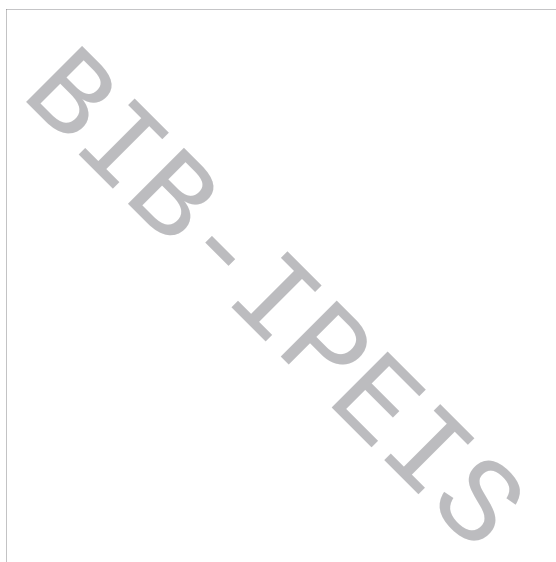
$$\ln(x_{Th}) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( \frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th)} - \frac{1}{T} \right)$$

Où  $x_{Th}$  désigne la fraction molaire de « Th » dans le mélange liquide et  $\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)$  l'enthalpie standard molaire de fusion de « Th » à son point de fusion.

**Q30)** Montrer que pour des solutions très diluées de « Ru » dans « Th », considérée comme le solvant,  $x_{Ru}$  s'écrit, à l'aide d'une approximation, sous la forme :

$$x_{Ru} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th) \times \Delta T}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}$$

Avec  $\Delta T = T_{fus}^\ominus(Th) - T$  où  $T$  est la température d'apparition des cristaux de « Th » pur lors du refroidissement du mélange Ru-Th de fraction molaire  $x_{Ru}$  en « Ru ».



Soient  $m_i$  la masse du constituant « i » dans le mélange et  $M_i$  sa masse molaire.

**Q31)** Quelle est la relation entre  $\Delta T$ ,  $m_{Ru}$ ,  $m_{Th}$ ,  $M_{Ru}$  et  $M_{Th}$  ?

**Q32)** Que devient cette relation quand il s'agit d'une solution diluée de « Ru » dans « Th » ?

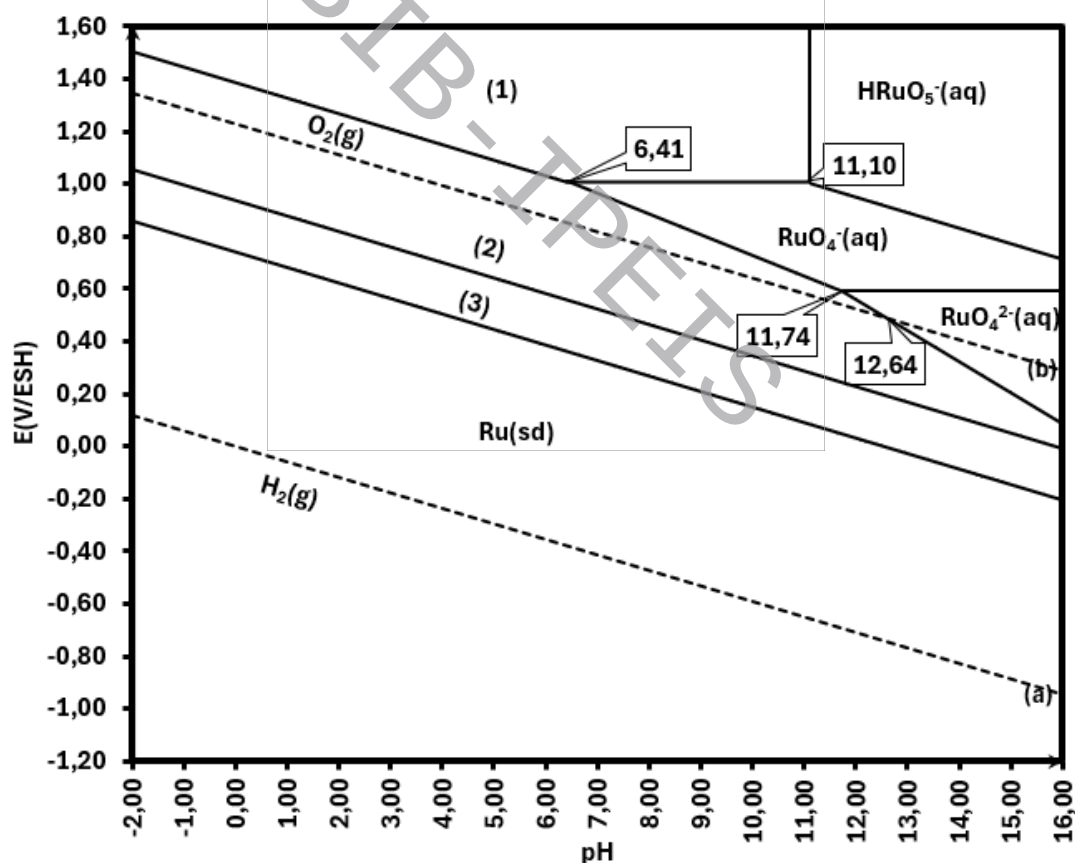


**Q33)** La grandeur  $K_{cr} = \frac{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)} \times M_{Th}$  est appelée constante cryoscopique de « Th ». On démontre que  $\Delta T$  peut s'écrire sous la forme  $\Delta T = K_{cr} \times \Lambda$ . Déterminer l'expression de  $\Lambda$  et préciser sa signification.

### Problème IV : diagramme de Pourbaix

On considère le diagramme potentiel-pH du ruthénium Ru à 298K. Ce diagramme fait intervenir :

- Les espèces solides suivantes :  $Ru(sd)$ ,  $RuO_4(sd)$ ,  $RuO_2 \cdot 2H_2O(sd)$  et  $Ru(OH)_3(sd)$ .
- Les entités en phases aqueuses suivantes :  $HRuO_5^-(aq)$ ,  $RuO_4^-(aq)$  et  $RuO_4^{2-}(aq)$ .



**Fig.** superposition des diagrammes de Pourbaix du ruthénium et de l'eau

**Q34)** Donner le degré d'oxydation de Ru dans chacune des entités suivantes :

| Entités | $RuO_4(sd)$ | $RuO_2 \cdot 2H_2O(sd)$ | $Ru(OH)_3(sd)$ |
|---------|-------------|-------------------------|----------------|
| n.o(Ru) |             |                         |                |

**Q35)** Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant.

**Q36)** Classer horizontalement les entités ayant le même degré d'oxydation selon leurs propriétés. Justifier la réponse.

**Q37)** Attribuer les entités à chacun des domaines.

| Domaine | Entité |
|---------|--------|
| (1)     |        |
| (2)     |        |
| (3)     |        |

**Q38)** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée au couple (1)/ $\text{HRuO}_5^-(\text{aq})$ .

**Q39) En milieu basique**,  $\text{RuO}_4^{2-}(\text{aq})$  subit une dismutation. Écrire les demi-réactions redox et l'équation bilan de dismutation.

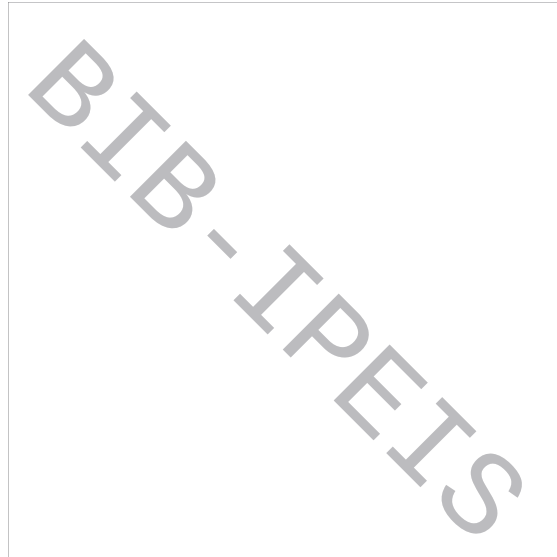
**Q40)** Que se passe-t-il si on plonge une lame de  $\text{Ru}(\text{sd})$  dans une solution aqueuse aérée ? Justifier la réponse.

**Q41)** Discuter la stabilité de l'ion  $\text{RuO}_4^-(\text{aq})$  en présence d'une solution aqueuse. Écrire les équations-bilans des réactions correspondantes selon les valeurs de pH.

**FIN DE L'ÉPREUVE**

# Page vide

Année : 2024-2025



## CONSIGNES

### Format et rédaction :

- Cette épreuve est composée de 11 pages + 1 page vide.
- Tous les résultats doivent être inscrits dans les espaces réservés à cet effet.

### Calculs et matériel autorisé :

- Vous êtes autorisé(e) à utiliser des calculatrices électroniques de poche non programmables.
- Chaque calcul doit être précédé d'une expression littérale.

### Communication et restrictions :

- Aucun échange de réponses ou de matériel n'est autorisé entre les candidats.
- Les réponses numériques doivent inclure des unités correctes pour être prises en compte.
- Toutes les réponses doivent être justifiées.

### Utilisation de l'espace disponible :

- En cas de besoin, utiliser la page vides à la fin du cahier. Signaler son utilisation dans l'espace réservé à la réponse finale.

### Brouillons et corrections :

- Aucun brouillon ne doit être joint à votre copie.
- Si le candidat constate une anomalie dans l'énoncé durant l'épreuve, il est tenu de la noter sur sa copie et de poursuivre sa composition en explicitant les modifications qu'il a été amené à effectuer.

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

# Concours Biologie et Géologie

## Chimie inorganique

## Recommandations, 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 mélanges liquides ou solides sont supposés idéaux.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.
- Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation  $H^+$  de préférence à la notation  $H_3O^+$ .

### Notations :

- L'exposant  $\ominus$  signifie standard.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- $x_i$  : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $\mu_i^\varphi$  : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase  $\varphi$ .

### 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 :  $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$ .
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .
- Concentration standard :  $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ .

### Données numériques :

- Masse molaire atomique ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : Pt = 195,05.
- Numéros atomiques (Z) : H = 1 ; O = 8.
- Électronégativités (échelle de Pauling) : Ru = 2,20 ; O = 3,44 ; H = 2,20.

### À 298 K,

- La constante de Nernst :  $(R \times T/F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$ .
- La constante d'autoprotolyse de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

## Problème I : atomistique-liaison chimique

### A. Étude structurale

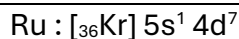
- Le Ruthénium est un élément chimique de symbole Ru, de configuration électronique dans son état fondamental :  $[\text{Kr}] 5s^1 4d^7$ .

**Ru**  
101,07 g.mol<sup>-1</sup>

**Q1)** Déterminer le numéro atomique du ruthénium.

$$Z = 36 + 8 = 44$$

**Q2)** Déterminer la position (ligne, colonne) du ruthénium dans le tableau périodique des éléments chimiques. Justifier la réponse.



Le nombre d'électrons de valence  $N_v = 8 \rightarrow 8^{\text{ème}}$  colonne

Le plus grand  $n = 5 \rightarrow 5^{\text{ème}}$  ligne

**Q3)** À quel bloc et à quelle famille appartient-il ? Justifier la réponse.

Le ruthénium appartient au bloc d.

Il fait partie de la famille des métaux de transition.

« Il a une sous couche électronique « d » incomplète. »

**Q4)** L'atome de ruthénium est-il para ou diamagnétique ? Représenter les cases quantiques relatives à la couche de valence.



Le ruthénium possède quatre électrons célibataires  $\rightarrow$  élément paramagnétique.

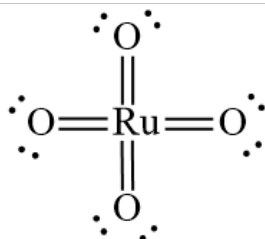
■ En présence du dioxygène, le ruthénium se transforme en tétroxyde de ruthénium  $\text{RuO}_4$ .

**Q5)** Analyser la nature de la liaison entre le ruthénium et l'oxygène en termes de caractère ionique et covalent.

$$\Delta\chi = 3,44 - 2,20 = 1,24 \rightarrow \text{La liaison est covalente.}$$

Les électrons de liaison seront légèrement attirés par l'oxygène (la liaison est covalente à caractère ionique). C'est une liaison covalente polaire.

**Q6)** Donner une structure de Lewis de la molécule  $\text{RuO}_4$ .



**Q7)** Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Notation de Gillespie :  $\text{AX}_4$

Figure de répulsion : Tétraèdre

**Q8)** Donner une représentation spatiale de cette molécule.



À l'état solide,  $\text{RuO}_4$  est un cristal de couleur jaune, qui présente un faible point de fusion ; ne conduit pas le courant électrique (isolant), il est peu soluble dans les solvants polaires. Par contre il est très soluble dans les solvants apolaires tel que : le tétrachlorométhane «  $\text{CCl}_4$  ».

**Q9)** À quelle catégorie de solide cristallin appartient  $\text{RuO}_4$  ?

$\text{RuO}_4$  est un cristal moléculaire.

**Q10)** Identifier le(s) type(s) de forces qui assurent la cohésion du cristal  $\text{RuO}_4$ . Justifier la réponse.

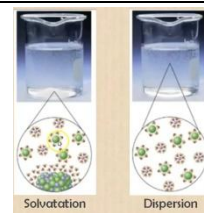
$\text{RuO}_4$  est une molécule apolaire → Forces de dispersions de London.

## B. Mise en solution du tétroxyde de ruthénium dans l'eau

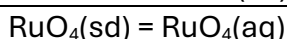
**Q11)** Décrire les étapes de la dissolution de 10 g de  $\text{RuO}_4$  dans 500 mL d'eau. Expliquer ce qui se passe au niveau moléculaire.

$\text{RuO}_4(\text{sd})$  est sous forme moléculaire (neutre), la mise en solution se déroule en deux étapes :

- **La solvation** : le soluté  $\text{RuO}_4$  s'entoure de molécules d'eau.
- **La dispersion** : Le mouvement permanent des molécules de solvant dû à l'agitation thermique permet ensuite aux molécules solvatées de se disperser dans l'ensemble de la solution.



**Q12)** Écrire l'équation chimique de la dissolution de  $\text{RuO}_4(\text{sd})$ .



**Q13)** Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.

- L'eau est polaire en raison de sa géométrie coudée et des dipôles associés aux liaisons O-H.
- Le cyclohexane, molécule symétrique, est apolaire.

**Q14)** Comparer qualitativement la solubilité de  $\text{RuO}_4(\text{sd})$  dans l'eau et dans le cyclohexane. Expliquer les différences observées en fonction des interactions soluté-solvant.

$\text{RuO}_4$  est plus soluble dans le cyclohexane en raison de la compatibilité des interactions cyclohexane- $\text{RuO}_4$  (solvant apolaire- soluté apolaire), contrairement aux interactions eau- $\text{RuO}_4$  (solvant polaire- soluté apolaire).

## Problème II : cristallographie

Le ruthénium forme avec le rhodium, le palladium, l'osmium, l'iridium et le platine, l'ensemble des « platinoïdes ».

Le platine (Pt) est un métal noble cristallisant dans le système cubique de paramètre  $a = 392 \text{ pm}$  ;  $\rho = 21,5 \text{ g.cm}^{-3}$  étant sa masse volumique.

|    |    |    |
|----|----|----|
| Ru | Rh | Pd |
| Os | Ir | Pt |

**Q15)** Quel est le mode du réseau de bravais correspondant ?

La masse volumique s'écrit : 
$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Pt}) \times M_{\text{Pt}}}{N_A \times a^3}$$

$$n_{\text{atom}}(\text{Pt}) = \frac{\rho \times N_A \times a^3}{M_{\text{Pt}}}$$

**Application numérique :**

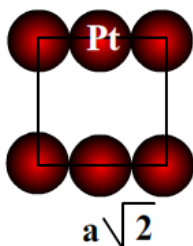
$$n_{\text{atom}}(\text{Pt}) = \frac{21,5 \times 6,02 \times 10^{23} \times (392 \times 10^{-10})^3}{195} = 3,998 \approx 4 \rightarrow \text{le mode de réseau est F.}$$

**Q16)** Donner les coordonnées réduites des atomes de platine.

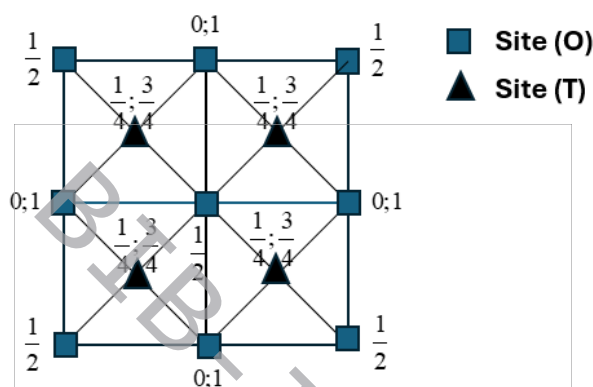


Pt : (0,0,0) ; (1/2,1/2,0) ; (1/2,0,1/2) et (0,1/2,1/2)

**Q17)** Dessiner les traces des atomes de la maille du Pt dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110) en précisant la tangence entre les atomes.



**Q18)** Représenter sur la même figure, une projection cotée des positions des sites octaédriques et tétraédriques sur le plan passant par l'origine de la famille (001).



**Q19)** Donner l'expression puis calculer le rayon atomique  $R_{Pt}$  du platine.

Les atomes de platine sont tangents selon la diagonale d'une face du cube de paramètre  $a_{Pt}$  :

$$a_{Pt} \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Pt}$$

$$R_{Pt} = \frac{a_{Pt} \times \sqrt{2}}{4} = \frac{392 \times \sqrt{2}}{4} = 138,6 \text{ pm}$$

**Q20)** Établir en fonction du rayon de l'atome de « Pt » puis calculer la taille maximale  $R_{Oct}$  (habitabilité) que doit présenter un atome susceptible d'occuper (sans déformation) les sites octaédriques du réseau.

**Habitabilité des sites (O) :**

Suivant une arête du cube on a :  $R_{Pt} + R_{Oct} = \frac{a}{2}$  (1)

Maille cubique à faces centrées :  $a \times \sqrt{2} = 4 \times R_{Pt}$  (2)

De (2)  $\Rightarrow a = \frac{4 \times R_{Pt}}{\sqrt{2}}$

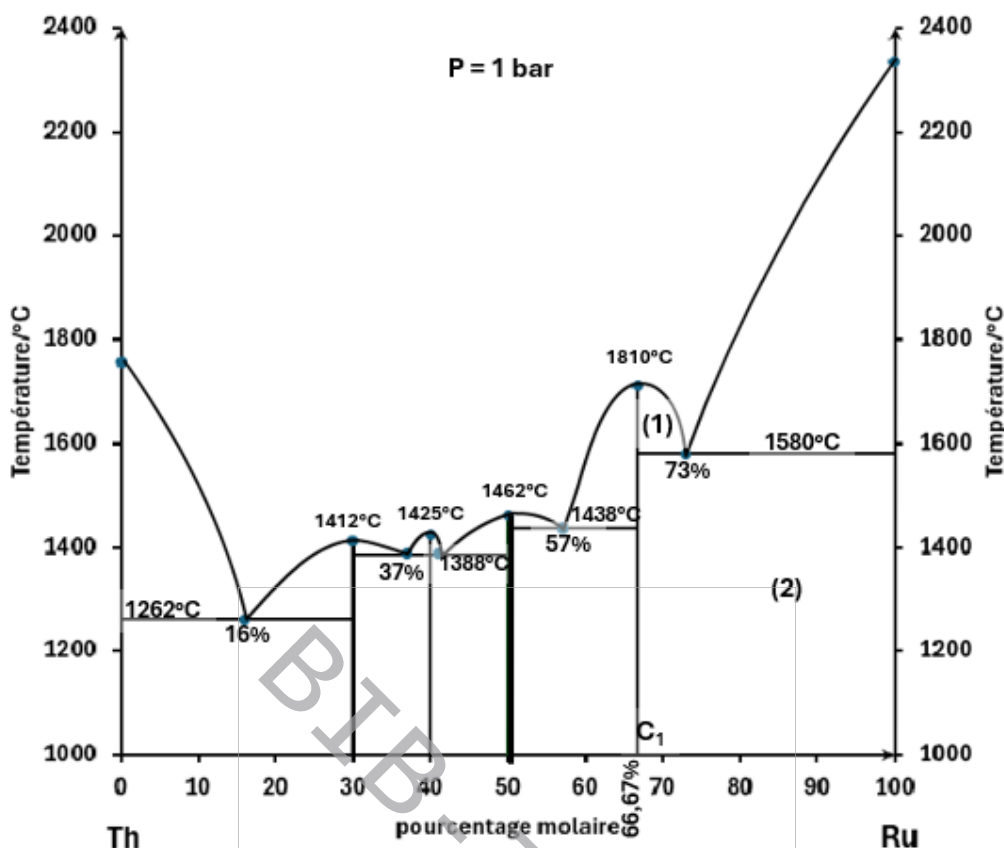
Dans (1)  $\Rightarrow R_{Pt} + R_{Oct} = \sqrt{2} \times R_{Pt} \Rightarrow R_{Oct} = (\sqrt{2} - 1) \times R_{Pt} = 0,414 \times R_{Pt}$

**Application numérique :**

$$R_{Oct} = 0,414 \times 138,6 = 57,38 \text{ pm}$$

### Problème III : diagramme d'équilibre solide-liquide

■ Le diagramme binaire solide-liquide, sous une pression  $p = 1 \text{ bar}$ , des mélanges Thorium (Th)-Ruthénium (Ru) est représenté sur la figure ci-dessous.



**Q21)** D'après l'allure du diagramme, indiquer si la miscibilité est nulle, partielle ou totale :

**À l'état liquide :** miscibilité totale.

**À l'état solide :** miscibilité nulle.

**Q22)** Déterminer la formule chimique du composé défini à 66,7% molaire en « Ru ».

La formule générale du composé défini :  $\text{Ru}_u\text{Th}_v$

$$\%x_{\text{Ru}}^{sd} = \frac{u}{v+u} \times 100 = 66,67\%$$

$$\frac{u}{v+u} = 0,67 \Rightarrow u = 0,67 \times (v+u) \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,67}{(1-0,67)} = \frac{0,67}{0,33} = \frac{2}{1}$$

D'où la formule :  **$\text{Ru}_2\text{Th}$**

**Q23)** Préciser la nature de sa fusion.

**$\text{Ru}_2\text{Th}$**  est un composé défini à fusion congruente.

**Q24)** Indiquer la nature des phases en présence dans les domaines (1) et (2).

**Domaine (1) :** liquide +  $\text{Ru}_2\text{Th}(\text{sd})$

**Domaine (2) :**  $\text{Ru}(\text{sd})$  +  $\text{Ru}_2\text{Th}(\text{sd})$

**Q25)** Indiquer le nom donné au point de composition 73% et à la température 1580 $^{\circ}\text{C}$ .

Point eutectique

**Q26)** Indiquer deux propriétés physiques remarquables du mélange correspondant.

En ce point,

- La courbe d'analyse thermique reste constante pendant un certain temps (Pallier) → le mélange se comporte comme un corps pur lors de sa fusion.
- Point de fusion inférieure à celles des deux corps purs.

**Q27)** Écrire l'équation de la transformation obtenue à 1580°C et donner le nom de cette transformation.

À 1580°C,  $\text{Ru}(\text{sd}) + \text{Ru}_2\text{Th}(\text{sd}) = \text{liquide}$  (73% molaire en Ru) : **Transformation eutectique**

**Q28)** Considérons, à 1200°C et sous la pression 1bar, un mélange composé de 8 mol de « Ru » et 2 mol de « Th ». Indiquer dans quel domaine du diagramme se trouve le point représentatif du système.

$$\%x_{\text{Ru}}^{\text{sd}} = \frac{n_{\text{Ru}}^{\text{sd}}}{n_{\text{Th}}^{\text{sd}} + n_{\text{Ru}}^{\text{sd}}} \times 100$$

**Application numérique :**

$$\%x_{\text{Ru}}^{\text{sd}} = \frac{8}{2+8} \times 100 = 80\%$$

Le point représentatif du système appartient au domaine (2).

**Q29)** Calculer la quantité de matière de chacune des phases présentes en ce point.

La règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{n_{\text{Ru}}^{\text{sd}}}{n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})}} = \frac{80 - 66,67}{100 - 80} = 0,67 \\ n_{\text{Ru}}^{\text{sd}} + n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} = 10 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_{\text{Ru}}^{\text{sd}} + n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} = 10 \text{ mol}$$

$$\begin{cases} n_{\text{Ru}}^{\text{sd}} = 0,67 \times n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} \\ n_{\text{Ru}}^{\text{sd}} + n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} = 10 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_{\text{Ru}}^{\text{sd}} + n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} = 10 \text{ mol}$$

$$n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} = \frac{10}{1,67} = 5,99 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Ru}}^{\text{sd}} = 10 - n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})} = 10 - 5,99 = 4,01 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Th}_2\text{Ru}}^{\text{sd}} = \frac{n^{(2\text{Ru}+\text{Th})(\text{sd})}}{3} = \frac{5,99}{3} \approx 2 \text{ mol}$$

■ L'équation de la branche liquidus relative à l'équilibre entre un mélange liquide et le solide « Th » pur est décrite par la relation :

$$\ln(x_{Th}) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( \frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th)} - \frac{1}{T} \right)$$

Où  $x_{Th}$  désigne la fraction molaire de « Th » dans le mélange liquide et  $\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)$  l'enthalpie standard molaire de fusion de « Th » à son point de fusion.

**Q30)** Montrer que pour des solutions très diluées de « Ru » dans « Th », considérée comme le solvant,  $x_{Ru}$  s'écrit, à l'aide d'une approximation, sous la forme :

$$x_{Ru} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th) \times \Delta T}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}$$

Avec  $\Delta T = T_{fus}^\ominus(Th) - T$  où  $T$  est la température d'apparition des cristaux de « Th » pur lors du refroidissement du mélange Ru-Th de fraction molaire  $x_{Ru}$  en « Ru ».

Année : 2024-2025

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p><math>x_{th} = 1 - x_{Ru}</math><br/> <math>T = T_{fus}^\ominus(Th) - \Delta T</math><br/>         On remplace ces deux relations dans l'équation du liquidus :</p> $\ln(1 - x_{Ru}) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( \frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th)} - \frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th) - \Delta T} \right)$ <p>En considérant, <math>x_{Ru} \ll x_{Th}</math> et <math>\Delta T \ll T_{fus}^\ominus(Th)</math>, on effectue un développement limité :</p> $-x_{Ru} \approx \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( \frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th)} - \frac{1}{T_{fus}^\ominus(Th) \times \left( 1 - \frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus(Th)} \right)} \right)$ $-x_{Ru} \approx \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( 1 - \left( 1 + \frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus(Th)} \right) \right) = -\frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2} \times \Delta T$ <p>On trouve :</p> $x_{Ru} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2} \times \Delta T$ | <p><b>2<sup>ème</sup> méthode :</b><br/>         Arrangement de l'équation de la branche liquidus :</p> $\ln(x_{Th}) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( \frac{T - T_{fus}^\ominus(Th)}{T_{fus}^\ominus(Th) \times T} \right)$ <p>On obtient :</p> $\ln(x_{Th}) = -\frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R} \times \left( \frac{\Delta T}{T_{fus}^\ominus(Th) \times T} \right)$ <p><b>Approximations :</b><br/>         En considérant, <math>x_{Ru} \ll x_{Th}</math> et <math>x_{Ru} \rightarrow 0</math><br/> <math>\ln(x_{Th}) = \ln(1 - x_{Ru}) \approx -x_{Ru}</math><br/> <math>T_{fus}^\ominus(Th) \approx T \Rightarrow T_{fus}^\ominus(Th) \times T \approx (T_{fus}^\ominus(Th))^2</math><br/>         On remplace ces deux relations dans l'équation du liquidus :</p> $x_{Ru} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th) \times \Delta T}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

Soient  $m_i$  la masse du constituant « i » dans le mélange et  $M_i$  sa masse molaire.

**Q31)** Quelle est la relation entre  $\Delta T$ ,  $m_{Ru}$ ,  $m_{Th}$ ,  $M_{Ru}$  et  $M_{Th}$  ?

$$x_{Ru} = \frac{n_{Ru}^{liq}}{n_{Ru}^{liq} + n_{Th}^{liq}} = \frac{m_{Ru}^{liq}/M_{Ru}}{m_{Ru}^{liq}/M_{Ru} + m_{Th}^{liq}/M_{Th}} = \frac{m_{Ru}^{liq} \times M_{Th}}{m_{Ru}^{liq} \times M_{Th} + m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}}$$

$$\frac{m_{Ru}^{liq} \times M_{Th}}{m_{Ru}^{liq} \times M_{Th} + m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2} \times \Delta T$$

**Q32)** Que devient cette relation quand il s'agit d'une solution diluée de « Ru » dans « Th » ?

Quand il s'agit d'une solution diluée de Ru, on a alors  $n_{Ru}^{liq} \ll n_{Th}^{liq}$  et donc :

$$x_{Ru} \approx \frac{n_{Ru}^{liq}}{n_{Th}^{liq}} = \frac{m_{Ru}^{liq} \times M_{Th}}{m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2} \times \Delta T$$

**Q33)** La grandeur  $K_{cr} = \frac{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2}{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)} \times M_{Th}$  est appelée constante cryoscopique de « Th ». On démontre que  $\Delta T$  peut s'écrire sous la forme  $\Delta T = K_{cr} \times \Lambda$ . Déterminer l'expression de  $\Lambda$  et préciser sa signification.

$$x_{Ru} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Th)}{R \times (T_{fus}^\ominus(Th))^2} \times \Delta T = \frac{M_{Th} \times \Delta T}{K_{cr}} = \frac{m_{Ru}^{liq} \times M_{Th}}{m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}}$$

On obtient

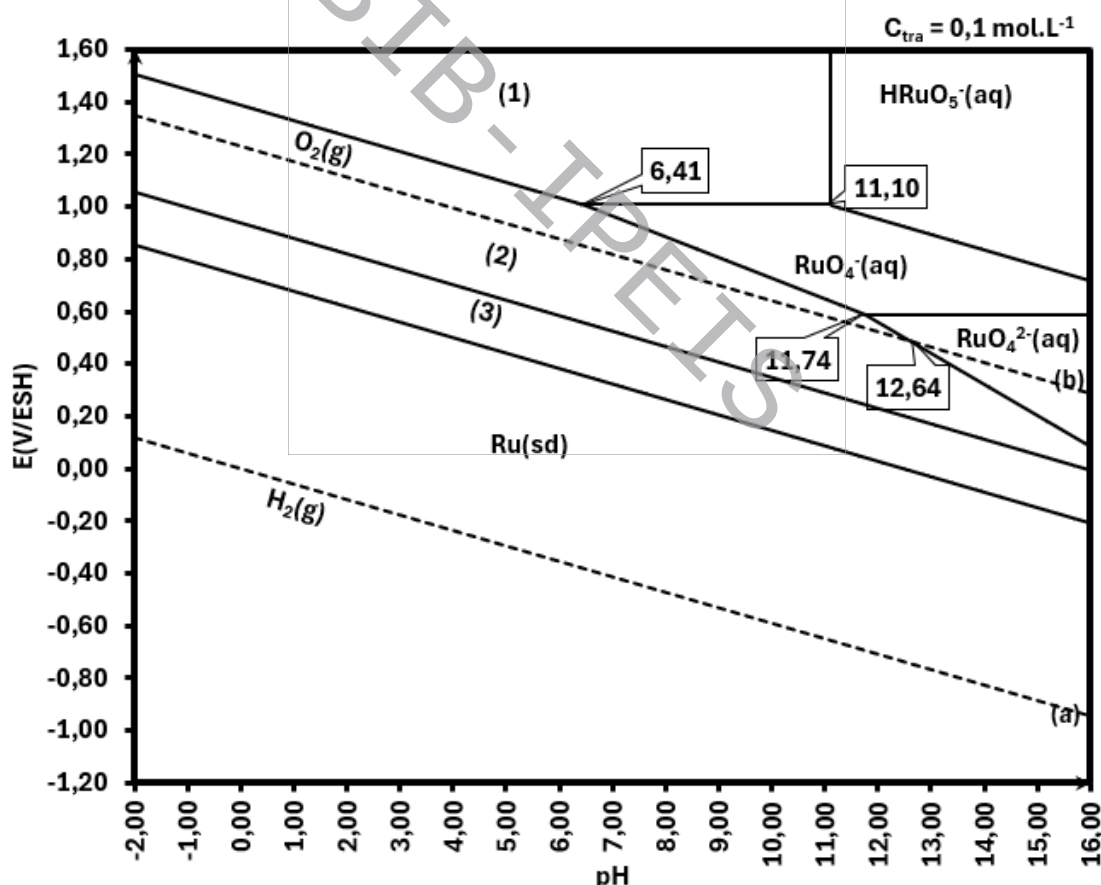
$$\frac{\Delta T}{K_{cr}} = \frac{m_{Ru}^{liq}}{m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}} \rightarrow \Delta T = K_{cr} \times \frac{m_{Ru}^{liq}}{m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}}$$

$$\Lambda = \frac{m_{Ru}^{liq}}{m_{Th}^{liq} \times M_{Ru}} = \frac{\left(\frac{m_{Ru}^{liq}}{M_{Ru}}\right)}{m_{Th}^{liq}} = \frac{n_{Ru}^{liq}}{m_{Th}^{liq}} \quad \text{C'est la quantité de matière du soluté par kg de solvant : c'est la molalité de Ru.}$$

### Problème IV : diagramme de Pourbaix

On considère le diagramme potentiel-pH du ruthénium Ru à 298K. Ce diagramme fait intervenir :

- Les espèces solides suivantes :  $Ru(sd)$ ,  $RuO_4(sd)$ ,  $RuO_2 \cdot 2H_2O(sd)$  et  $Ru(OH)_3(sd)$ .
- Les entités en phases aqueuses suivantes :  $HRuO_5^-(aq)$ ,  $RuO_4^-(aq)$  et  $RuO_4^{2-}(aq)$ .



**Fig.** superposition des diagrammes de Pourbaix du ruthénium et de l'eau

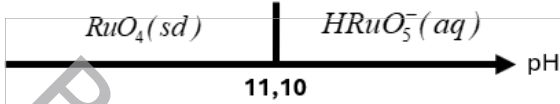
**Q34)** Donner le degré d'oxydation de Ru dans chacune des entités suivantes :

| Entités | $RuO_4(sd)$ | $RuO_2 \cdot 2H_2O(sd)$ | $Ru(OH)_3(sd)$ |
|---------|-------------|-------------------------|----------------|
| n.o(Ru) | VIII        | IV                      | III            |

**Q35)** Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant.

|      |                           |
|------|---------------------------|
| VIII | $RuO_4(sd)$               |
| IV   | $RuO_2 \bullet 2H_2O(sd)$ |
| III  | $Ru(OH)_3(sd)$            |

**Q36)** Classer horizontalement les entités ayant le même degré d'oxydation selon leurs propriétés. Justifier la réponse.

|                                                                                                                                                                |                                                                                                                                                       |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $RuO_4(sd) + H_2O(liq) = HRuO_5^-(aq) + H^+(aq)$<br>D'après la loi de modération, lorsque $[H^+]$ diminue (pH augmente) la réaction évolue dans le sens direct | $RuO_4(sd) + HO^-(aq) = HRuO_5^-(aq)$<br>D'après la loi de modération, lorsque $[HO^-]$ augmente (pH augmente) la réaction évolue dans le sens direct |
|                                                                              |                                                                                                                                                       |

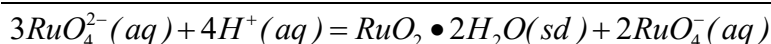
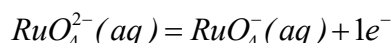
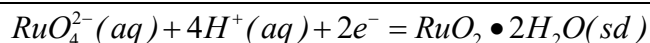
**Q37)** Attribuer les entités à chacun des domaines.

| Domaine | Entité                    |
|---------|---------------------------|
| (1)     | $RuO_4(sd)$               |
| (2)     | $RuO_2 \bullet 2H_2O(sd)$ |
| (3)     | $Ru(OH)_3(sd)$            |

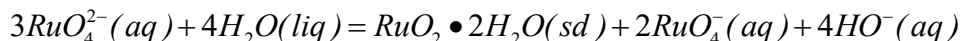
**Q38)** Déterminer la valeur de la constante d'équilibre associée au couple (1)/ $HRuO_5^-(aq)$ .

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $RuO_4(sd) + H_2O(liq) = HRuO_5^-(aq) + H^+(aq)$<br>À l'équilibre, $K^\ominus = \frac{[HRuO_5^-] \times [H^+]}{(C^\ominus)^2}$<br>$K^\ominus = \frac{C_{tra} \times 10^{-pH}}{(C^\ominus)^2}$ <b>Application numérique :</b><br>$K^\ominus = \frac{10^{-1} \times 10^{-11,1}}{(1)^2} = 10^{-12,1}$ | $RuO_4(sd) + HO^-(aq) = HRuO_5^-(aq)$<br>À l'équilibre, $K^\ominus = \frac{[HRuO_5^-]}{[HO^-]}$<br>$K^\ominus = \frac{[HRuO_5^-] \times [H^+]}{K_e \times (C^\ominus)^2}$ $K^\ominus = \frac{C_{tra} \times 10^{-pH}}{K_e \times (C^\ominus)^2}$ <b>Application numérique :</b><br>$K^\ominus = \frac{10^{-1} \times 10^{-11,1}}{10^{-14} \times (1)^2} = 10^{1,9}$ |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

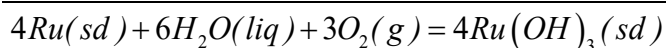
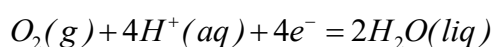
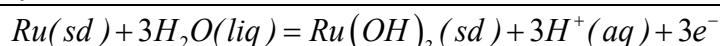
**Q39) En milieu basique,**  $\text{RuO}_4^{2-}(\text{aq})$  subit une dismutation. Écrire les demi-réactions redox et l'équation bilan de dismutation.



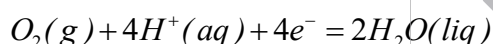
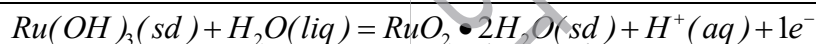
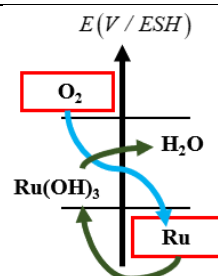
**En milieu basique :**



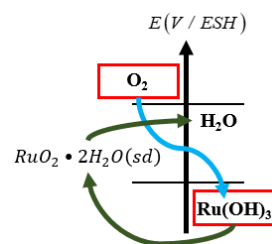
**Q40) Que se passe-t-il si on plonge une lame de Ru(sd) dans une solution aqueuse aérée ? Justifier la réponse.**



Corrosion de Ru(sd) en  $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{sd})$



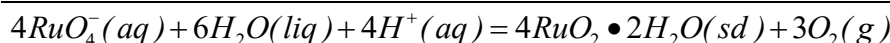
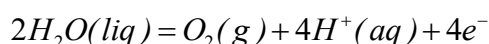
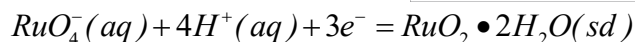
Corrosion de  $\text{Ru}(\text{OH})_3(\text{sd})$  en  $\text{RuO}_2 \bullet 2\text{H}_2\text{O}(\text{sd})$



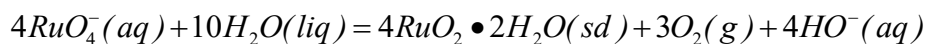
**Q41) Discuter la stabilité de l'ion  $\text{RuO}_4^-(\text{aq})$  en présence d'une solution aqueuse. Écrire les équations-bilans des réactions correspondantes selon les valeurs de pH.**

$\text{RuO}_4^-$  est instable dans l'eau, le domaine de stabilité de cet ion est disjoint avec le domaine de stabilité de l'eau.

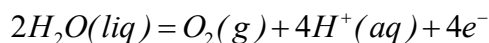
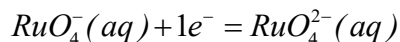
**$\text{RuO}_4^-$  dans une solution aqueuse aérée à  $6,41 < \text{pH} < 7$  (milieu acide)**



**$\text{RuO}_4^-$  dans une solution aqueuse aérée à  $7 < \text{pH} < 11,74$  (milieu basique)**



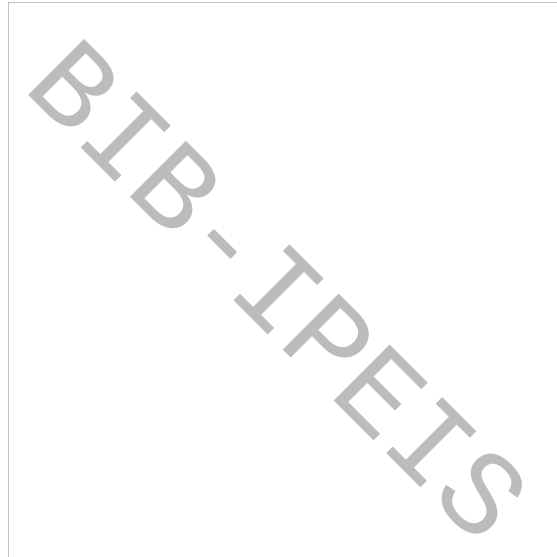
**$\text{RuO}_4^-$  dans une solution aqueuse aérée à  $\text{pH} > 11,74$  (milieu basique)**



**FIN DE L'ÉPREUVE**

# Page vide

Année : 2024-2025





## Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages dont deux blanches.
- Les quatre (04) problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres correspondants.
- 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 12, 2 sur 12, ....., 12 sur 12.**

Concours Biologie et Géologie

# Chimie organique

### Remarques, notations et données numériques

- Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Cl = 17
- Le groupe phényle peut être noté : C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>-, Ph- ou 
- Déplacements chimiques approximatifs en RMN <sup>1</sup>H de quelques groupes :

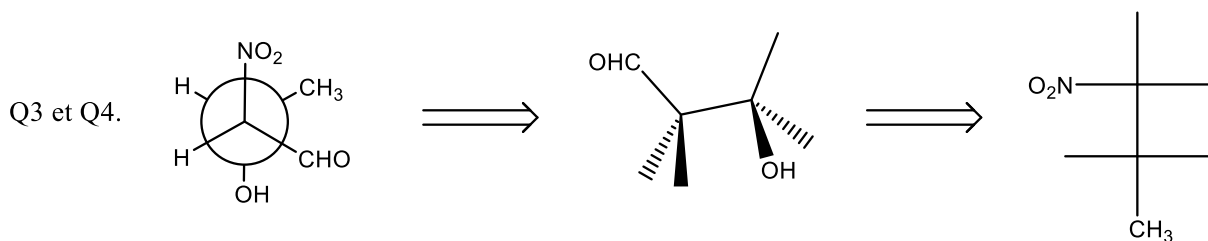
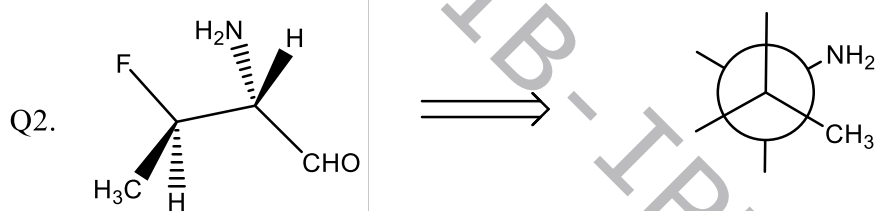
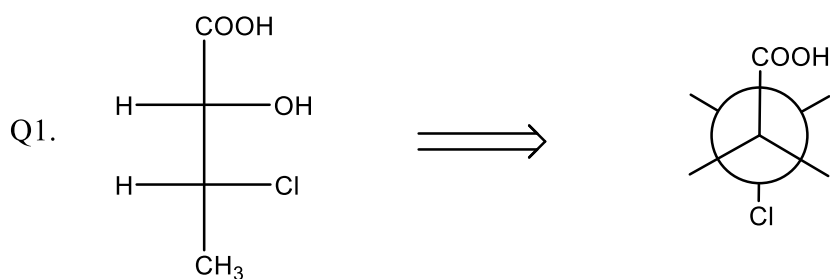
| Protons CH <sub>3</sub>          | δ ppm    | Protons CH <sub>2</sub> | δ ppm   | Protons CH         | δ ppm   |
|----------------------------------|----------|-------------------------|---------|--------------------|---------|
| CH <sub>3</sub> -C               | 0.96-1,4 | CH <sub>2</sub> -C      | 1.3     | CH-R               | 1.5     |
| CH <sub>3</sub> -C-O             | 1.3      | CH <sub>2</sub> -C-O    | 1.9     | CH-C-O             | 2.0     |
| CH <sub>3</sub> -C=C             | 1.6      | CH <sub>2</sub> -C=C    | 2.3     | CH-C=C             | 2.6     |
| CH <sub>3</sub> -Ar              | 2.1-2.3  | CH <sub>2</sub> -Ar     | 2.6-2.8 | CH-Ar              | 3.0     |
| CH <sub>3</sub> -CO-R            | 2-2.2    | CH <sub>2</sub> -CO-R   | 2.3-2.4 | CH-CO-R            | 2.7     |
| CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub> | 2.1-2.3  | CH <sub>2</sub> -N      | 2.4-3   | CH-N               | 2.8     |
| CH <sub>3</sub> -O               | 3.3      | CH <sub>2</sub> -O      | 3.2-3.4 | CH-O               | 3.7-3.9 |
| CH <sub>3</sub> -C-Cl            | 1.4-1.6  | CH <sub>2</sub> -O-CO   | 4.1-4.3 | CH-Cl              | 4.1-4.3 |
| CH <sub>3</sub> -C-Br            | 1.6-1.9  | CH <sub>2</sub> -Cl     | 3.6-3.7 | CH-Br              | 4.2-4.4 |
| CH <sub>3</sub> -C-I             | 1.8-2    | CO-CH <sub>2</sub> -Ar  | 3.5-4.1 | CH-I               | 4.3-5.4 |
|                                  |          | CH <sub>2</sub> -I      | 3.2-3.3 | CH-Aromatique (Ph) | 6,4-8,5 |

### Tables Infra-Rouge

| Liaison                             | Nombre d'ondes en cm <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| C=C                                 | 1600-0650                          |
| C≡C                                 | 2100-2220                          |
| O-H libre                           | 3500-3700                          |
| C-O-C (éthers, esters)              | 1050-1260                          |
| C=O amides                          | 1630-1710                          |
| C=O cétones, aldéhydes              | 1650-1740                          |
| C=O acides carboxyliques            | 1660-1740                          |
| C=O esters                          | 1700-1750                          |
| C=O halogénures d'acides            | 1785-1815                          |
| N-H amines (primaires, secondaires) | 3100-3500                          |

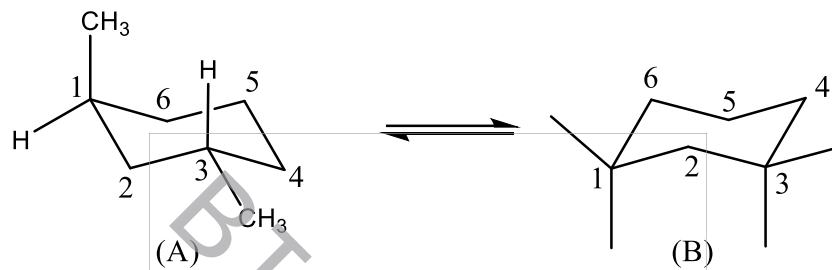
## Problème I :

À partir de la première formule, compléter pour chacun des composés suivants les différentes projections :



## Problème II :

Un conformère chaise du 1,3-diméthylcyclohexane noté (A), est dessiné ci-dessous :



Q5. Indiquer dans (A) si les groupes méthyles sont axiaux ou équatoriaux.

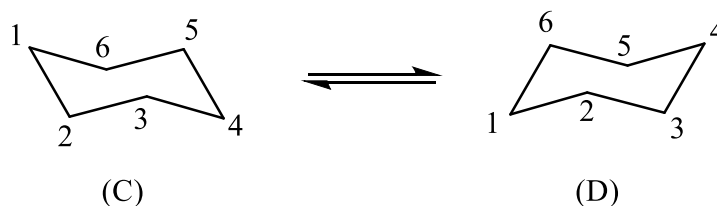
Q6. Déduire sa configuration géométrique *Cis* ou *Trans*.

Q7. Ajouter les groupes méthyles et les atomes d'hydrogène sur les liaisons du conformère (B).

Q8. Est-ce que la configuration géométrique de (B) a changé par rapport à (A) ? Justifier.

Il existe une autre configuration géométrique du 1,3-diméthylcyclohexane correspondant à deux autres conformères (C) et (D) en équilibre.

Q9. Dessiner ces conformères en plaçant les méthyles sur les mêmes carbones 1 et 3.



Parmi les quatre conformères (A), (B), (C) et (D), désigner celui qui est :

Q10. Le plus stable (énergie la plus faible).

Q11. Le moins stable (énergie la plus élevée).

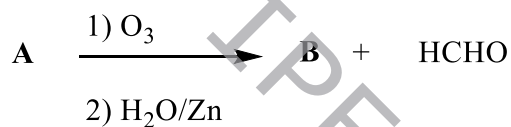
Q12. Dessiner la projection de Newman de (A) selon les axes  $C_1 \rightarrow C_6$  et  $C_3 \rightarrow C_4$ .

### Problème III :

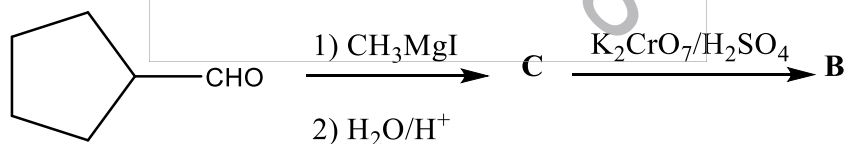
On considère un composé A de formule brute  $C_8H_{14}$ .

Q13. Calculer le nombre d'insaturations de A.

A subit la transformation suivante pour donner B.



Le composé B peut aussi être synthétisé de la manière suivante :



Q14. Identifier les produits C puis B.

Q15. En déduire la structure de **A**.

Q16. Ecrire la réaction spécifique générale permettant de mettre en évidence la fonction chimique dans **B**.

Q17. Détailler le mécanisme de formation de **C**.

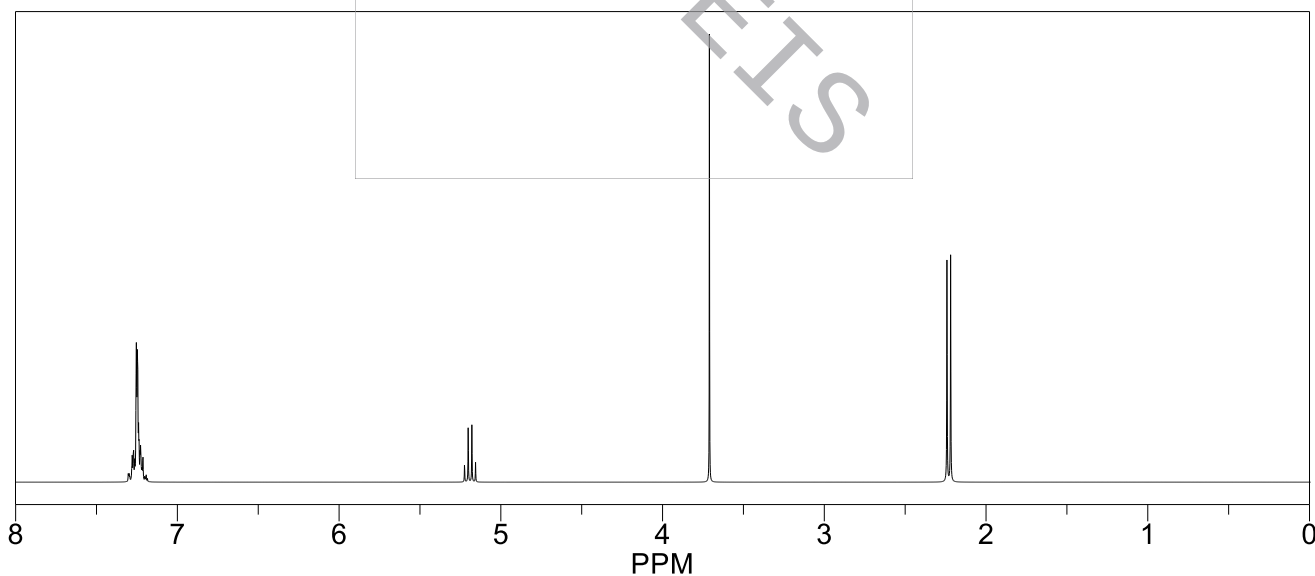
Dans des conditions particulières, **A** subi une transformation pour donner **D**, un isomère de chaîne de **A**. L'ozonolyse de **D** donne la cyclopentanone et la propanone.

Q18. Ecrire la structure de **D**.

Q19. **A** et **D** sont-ils chiraux ? Justifier.

#### Problème IV :

Pour déterminer la formule semi-développée d'un composé **Y** de formule brute  $C_{10}H_{11}IO$ , on analyse son spectre de RMN  $^1H$  ci-dessous :



Ce spectre fait apparaître les signaux suivants :

- Un doublet vers 2.23 ppm (3H)



- Un singulet vers 3.71 ppm (2H)
- Un quadruplet vers 5.19 (1H)
- Un multiplet centré à 7.25 (5H)

D'autre part, sur le spectre Infrarouge de **Y** on note la présence d'une absorption vers  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Q20. A quelle fonction de **Y** pourrait correspondre cette absorption ?

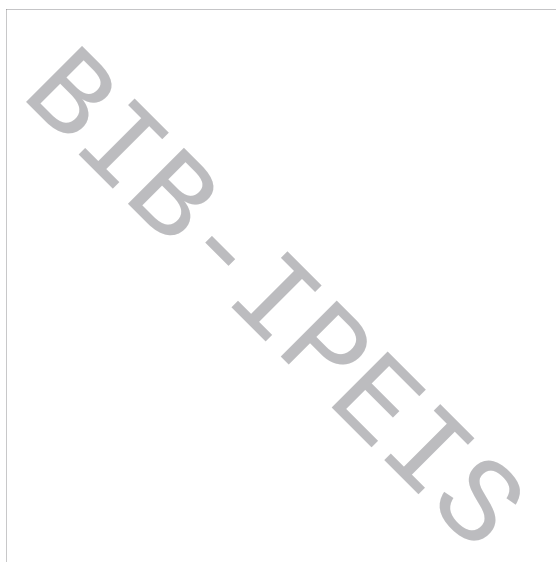
Q21. A partir de ces données, proposer une structure chimique possible de **Y**.

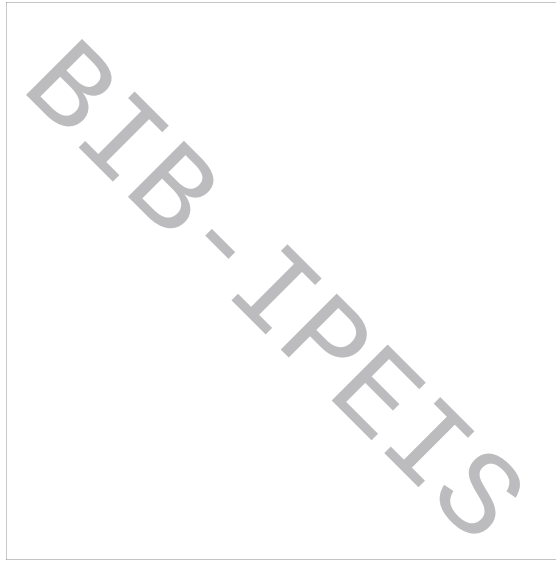
En présence de  $\text{AlI}_3$  et de benzène, **Y** se transforme en **Z**.

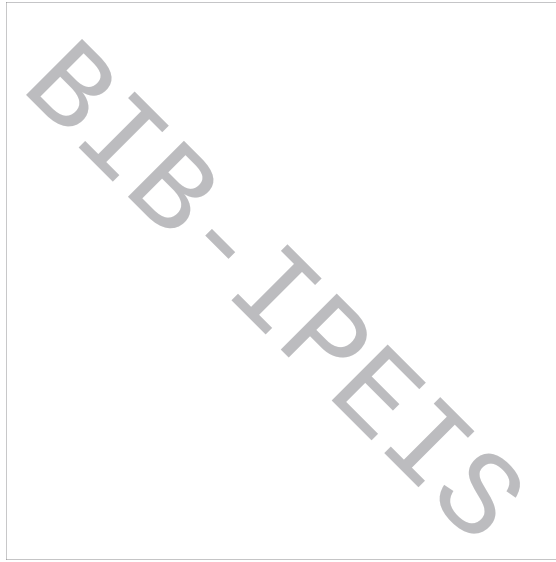
Q22. Donner la structure de **Z**.

Q23. De quel type de mécanisme réactionnel s'agit-il ?

**FIN DE L'ÉPREUVE**







## Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages dont deux blanches.
- Les quatre (04) problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres correspondants.
- 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 12, 2 sur 12, ....., 12 sur 12.

Concours Biologie et Géologie

Chimie organique

### Remarques, notations et données numériques

- Numéros atomiques  $Z$  :  $H = 1$ ,  $C = 6$ ,  $N = 7$ ,  $O = 8$ ,  $Cl = 17$
- Le groupe phényle peut être noté :  $C_6H_5-$ ,  $Ph-$  ou 
- Déplacements chimiques approximatifs en RMN  $^1H$  de quelques groupes :

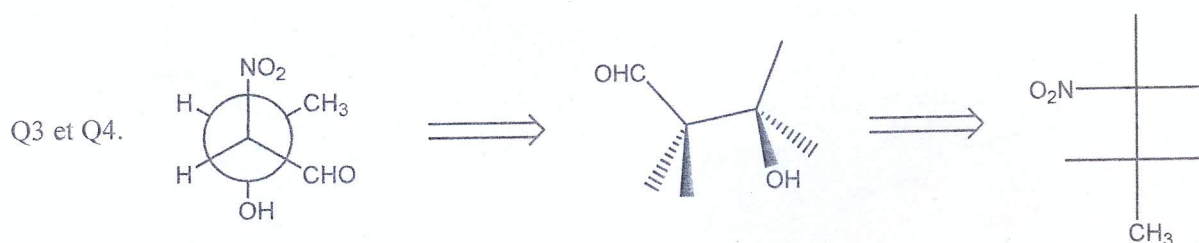
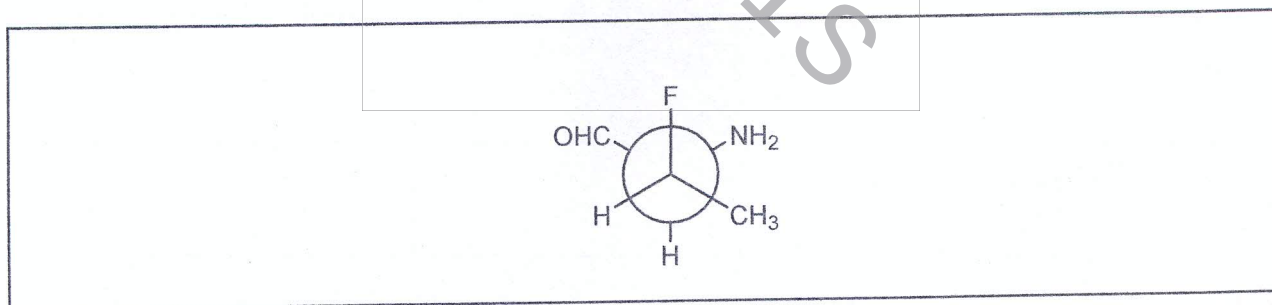
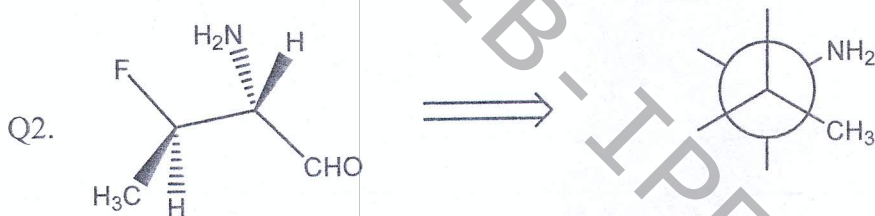
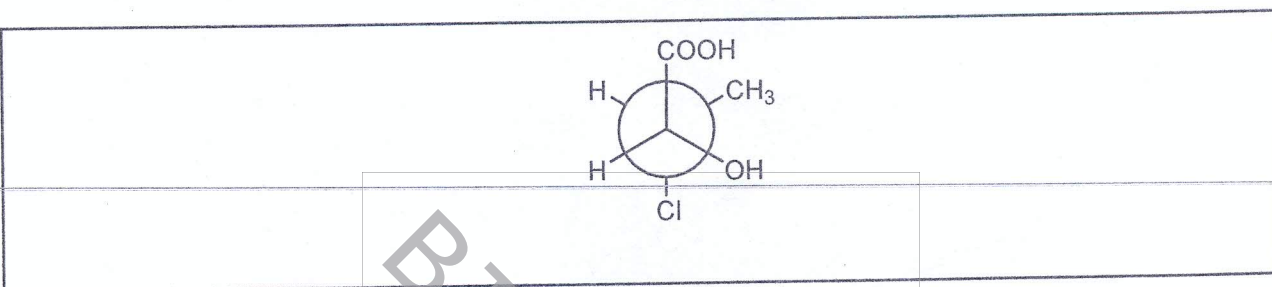
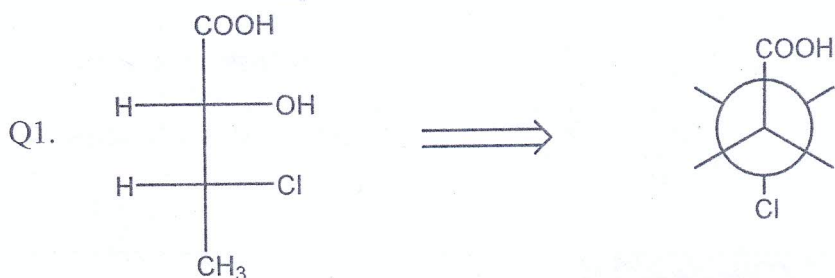
| Protons $CH_3$ | $\delta$ ppm | Protons $CH_2$ | $\delta$ ppm | Protons $CH$         | $\delta$ ppm |
|----------------|--------------|----------------|--------------|----------------------|--------------|
| $CH_3-C$       | 0.96-1.4     | $CH_2-C$       | 1.3          | $CH-R$               | 1.5          |
| $CH_3-C-O$     | 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      | $CH_2-N$       | 2.4-3        | $CH-N$               | 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      |
| $CH_3-C-I$     | 1.8-2        | $CO-CH_2-Ar$   | 3.5-4.1      | $CH-I$               | 4.3-5.4      |
|                |              | $CH_2-I$       | 3.2-3.3      | $CH-Aromatique (Ph)$ | 6.4-8.5      |

### Tables Infra-Rouge

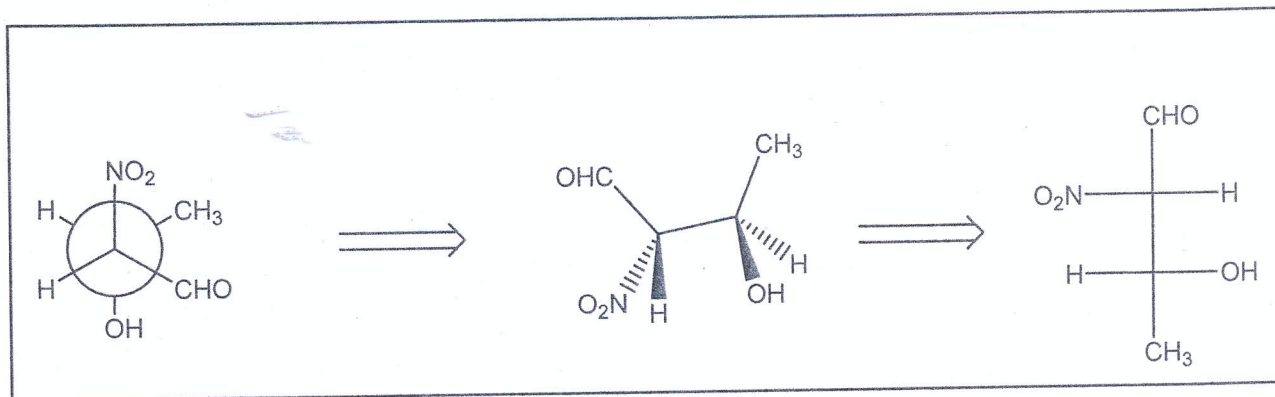
| Liaison                               | Nombre d'ondes en $cm^{-1}$ |
|---------------------------------------|-----------------------------|
| $C \equiv C$                          | 1600-0650                   |
| $C \equiv N$                          | 2100-2220                   |
| $O-H$ libre                           | 3500-3700                   |
| $C-O-C$ (éthers, esters)              | 1050-1260                   |
| $C=O$ amides                          | 1630-1710                   |
| $C=O$ cétones, aldéhydes              | 1650-1740                   |
| $C=O$ acides carboxyliques            | 1660-1740                   |
| $C=O$ esters                          | 1700-1750                   |
| $C=O$ halogénures d'acides            | 1785-1815                   |
| $N-H$ amines (primaires, secondaires) | 3100-3500                   |

## Problème I :

À partir de la première formule, compléter pour chacun des composés suivants les différentes projections :

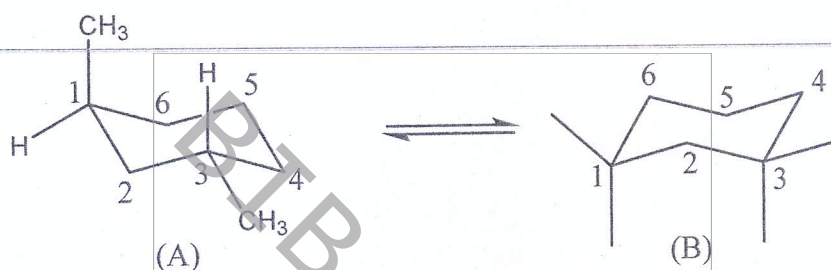






## Problème II :

Un conformère chaise du 1,3-diméthylcyclohexane noté (A), est dessiné ci-dessous :



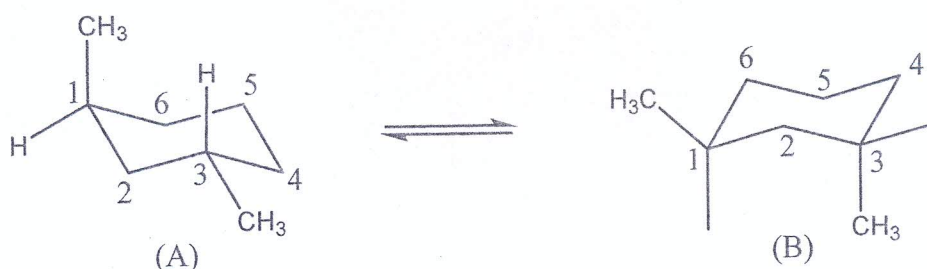
Q5. Indiquer dans (A) si les groupes méthyles sont axiaux ou équatoriaux.

(A) : Axial, Equatorial

Q6. Déduire sa configuration géométrique *Cis* ou *Trans*.

Le conformère (A) est de configuration *Trans*

Q7. Ajouter les groupes méthyles et les atomes d'hydrogène sur les liaisons du conformère (B).



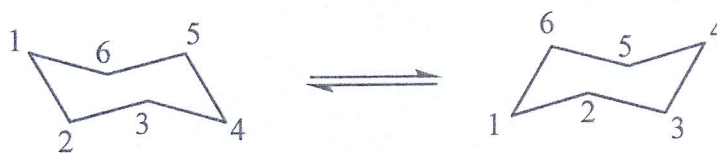


Q8. Est-ce que la configuration géométrique de (B) a changé par rapport à (A) ? Justifier.

Il s'agit d'un équilibre conformationnel. La configuration est toujours *Trans*

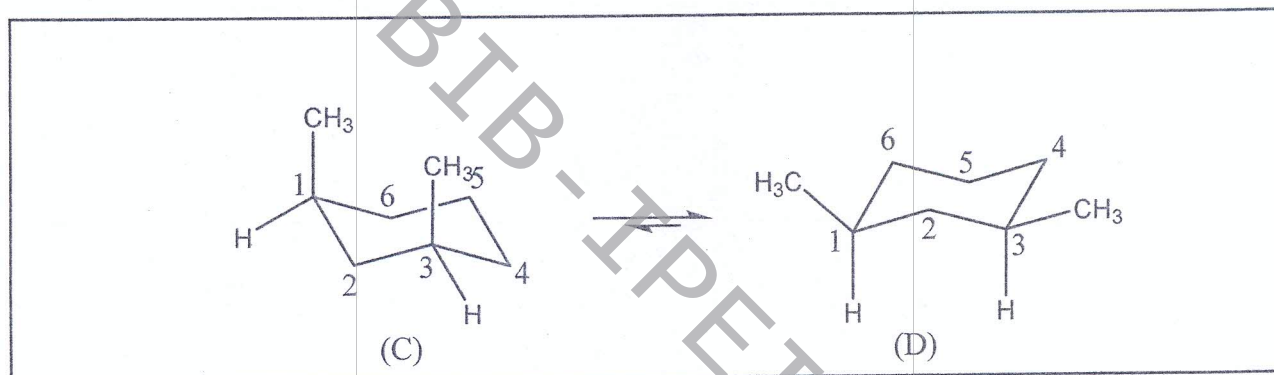
Il existe une autre configuration géométrique du 1,3-diméthylcyclohexane correspondant à deux autres conformères (C) et (D) en équilibre.

Q9. Dessiner ces conformères en plaçant les méthyles sur les mêmes carbones 1 et 3.



(C)

(D)



Parmi les quatre conformères (A), (B), (C) et (D), désigner celui qui est :

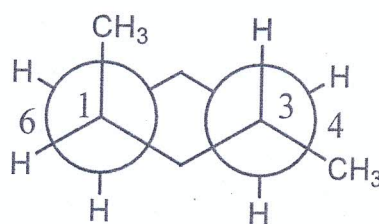
Q10. Le plus stable (énergie la plus faible).

Le conformère (D) Equatorial-Equatorial est le plus stable car il possède le minimum d'énergie.

Q11. Le moins stable (énergie la plus élevée).

Le conformère (C) Axial-Axial est le moins stable car il possède le maximum d'énergie.

Q12. Dessiner la projection de Newman de (A) selon les axes  $C_1 \rightarrow C_6$  et  $C_3 \rightarrow C_4$ .



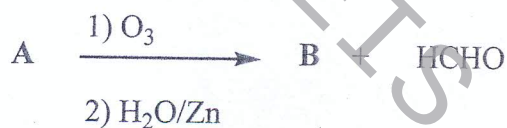
### Problème III :

On considère un composé A de formule brute  $C_8H_{14}$ .

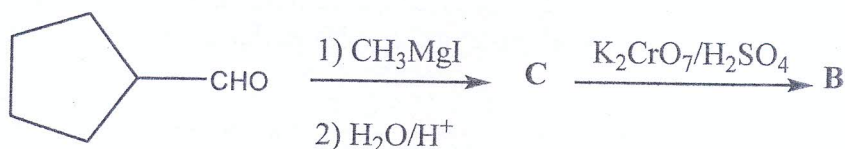
Q13. Calculer le nombre d'insaturations de A.

$$N = 8 - 14/2 + 1 = 2$$

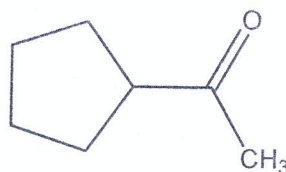
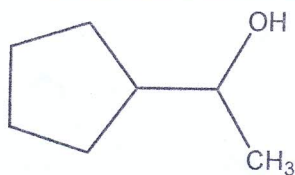
A subit la transformation suivante pour donner B.



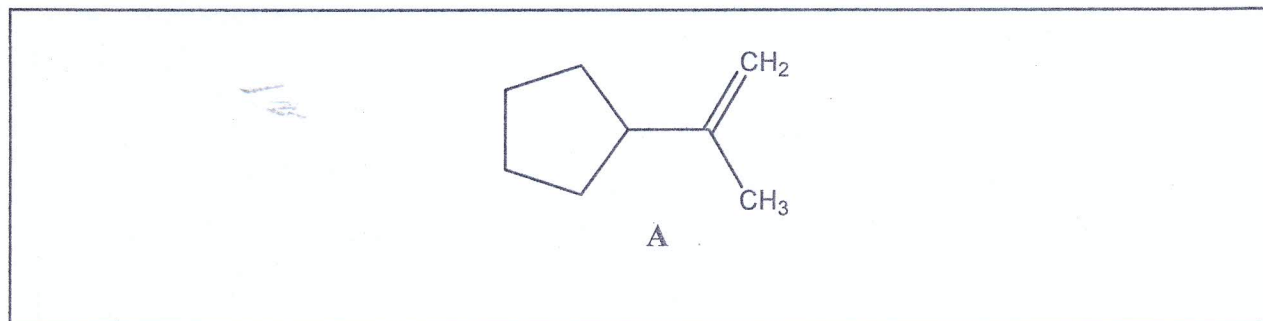
Le composé B peut aussi être synthétisé de la manière suivante :



Q14. Identifier les produits C puis B.

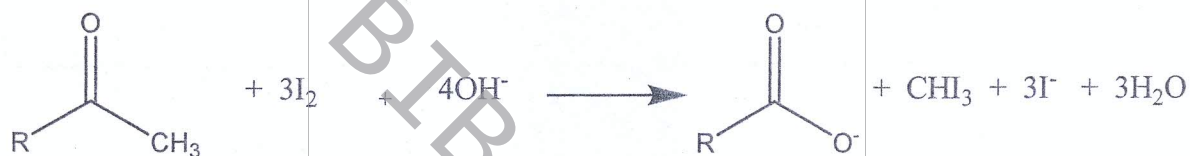


Q15. En déduire la structure de A.

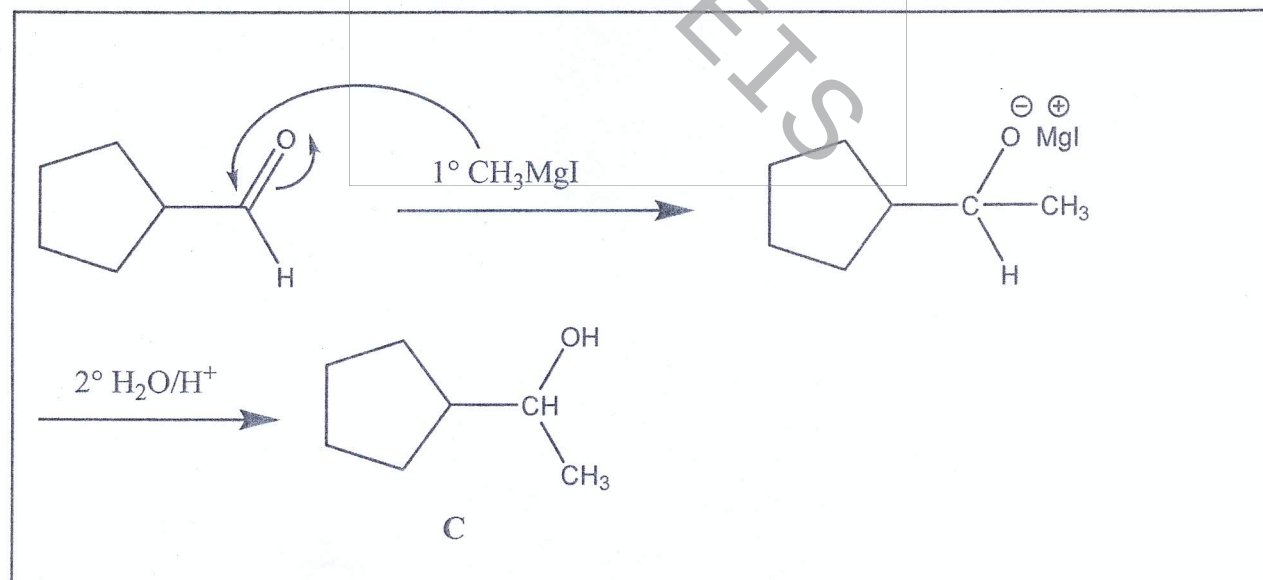


Q16. Ecrire la réaction spécifique générale permettant de mettre en évidence la fonction chimique dans B.

On donne l'exemple du test iodoforme :

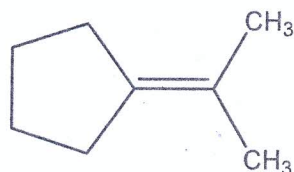


Q17. Détailler le mécanisme de formation de C.



Dans des conditions particulières, A subi une transformation pour donner D, un isomère de chaîne de A. L'ozonolyse de D donne la cyclopentanone et la propanone.

Q18. Ecrire la structure de D.



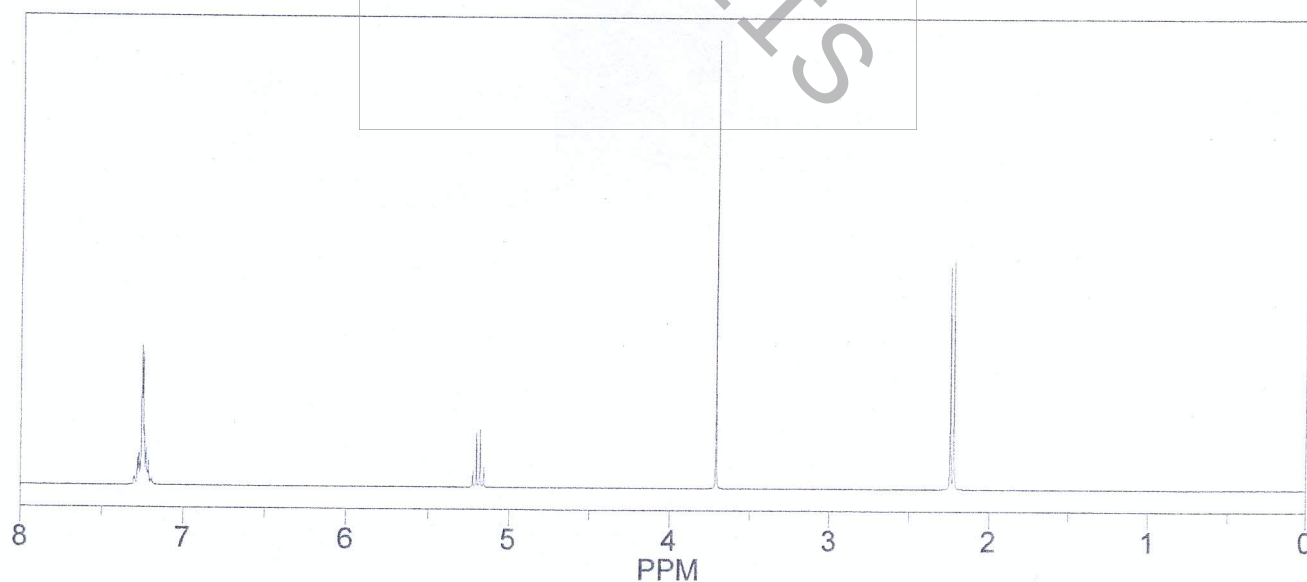
D

Q19. A et D sont-ils chiraux ? Justifier.

A et D sont tous les deux achiraux car chacun d'eux présente un élément de symétrie.

#### Problème IV :

Pour déterminer la formule semi-développée d'un composé Y de formule brute  $C_{10}H_{11}IO$ , on analyse son spectre de RMN  $^1H$  ci-dessous :



Ce spectre fait apparaître les signaux suivants :

- Un doublet vers 2.23 ppm (3H)



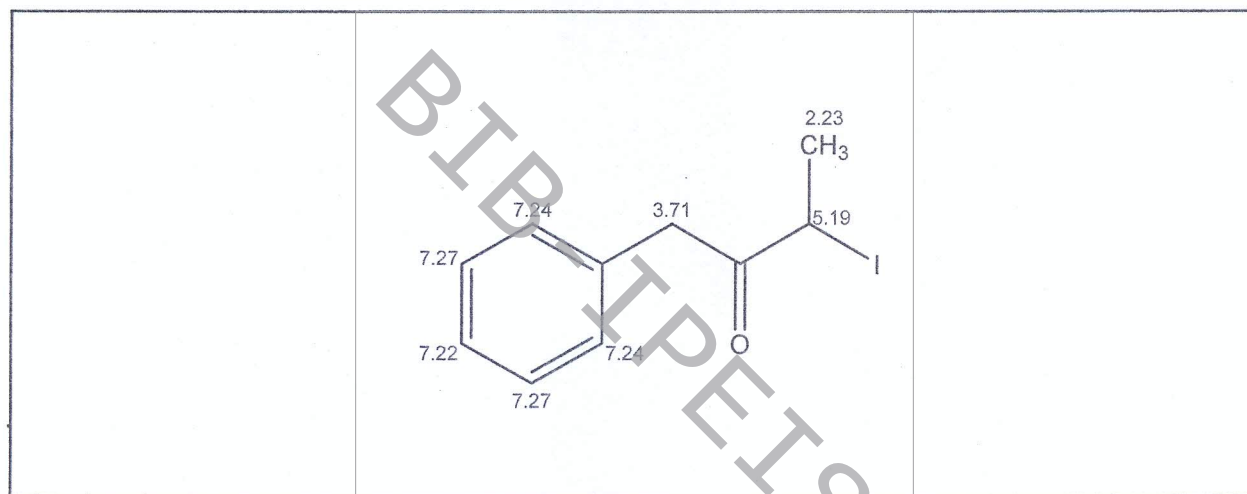
- Un singulet vers 3.71 ppm (2H)
- Un quadruplet vers 5.19 (1H)
- Un multiplet centré à 7.25 (5H)

D'autre part, sur le spectre Infrarouge de **Y** on note la présence d'une absorption vers  $1710\text{ cm}^{-1}$ .

Q20. A quelle fonction de **Y** pourrait correspondre cette absorption ?

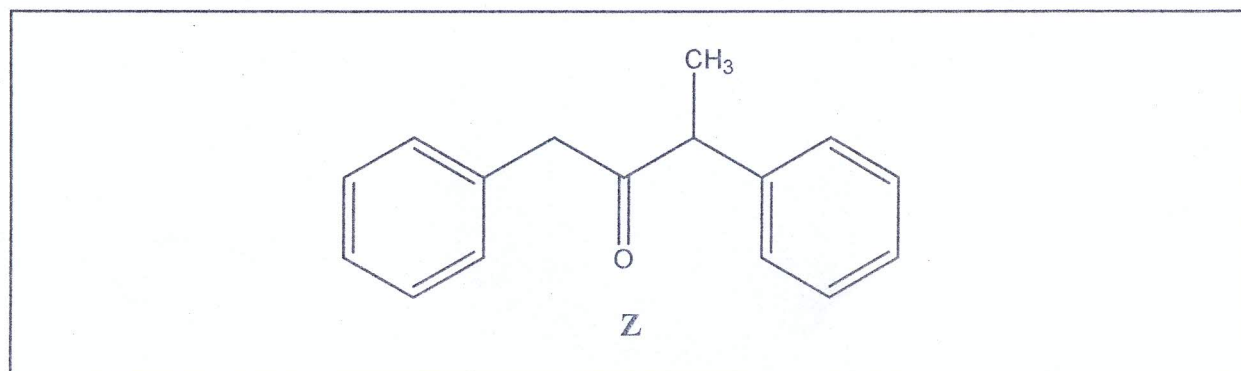
Cette absorption pourrait correspondre à une fonction cétone ou aldéhyde

Q21. A partir de ces données, proposer une structure chimique possible de **Y**.



En présence de  $\text{AlI}_3$  et de benzène, **Y** se transforme en **Z**.

Q22. Donner la structure de **Z**.



Q23. De quel type de mécanisme réactionnel s'agit-il ?

Il s'agit d'un mécanisme de substitution électrophile.

**FIN DE L'EPREUVE**

BIB-IPETS