

Instructions



- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - La première partie (chimie inorganique) comporte 12 pages (p1-p12).
 - La deuxième partie (chimie organique) comporte 8 pages (p13-p20).
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	2,00 pts
Problème II	3,50 pts
Problème III	3,75 pts
Problème IV	2,75 pts

Données relatives à l'ensemble du sujet (Chimie inorganique)

Dans toute l'épreuve on supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

Données numériques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

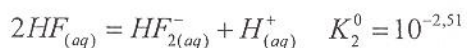
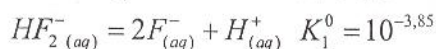
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masses molaires atomiques en (g.mol^{-1}) :

$\text{Sr} = 87,62$; $\text{F} = 19,00$; $\text{H} = 1,00$ et $\text{O} = 16,00$.

Numéros atomiques : F ($Z=9$) et O ($Z=8$).

À la température $T = 298 \text{ K}$:



Les potentiels redox normaux (standard) :

$$E_a^0(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ Volt}$$

$$E_b^0(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ Volt}$$

Conversions :

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \quad \text{Volt (à } 298 \text{ K)}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

Le fluor est assez répandu dans la nature (0,2% atomique). Il a un puissant pouvoir oxydant, ce qui explique que dans la nature il se trouve toujours combiné, essentiellement avec les métaux.

Le fluor joue un rôle important dans les processus biologiques, sa présence dans l'eau potable, par exemple, est nécessaire pour maintenir en bon état les dents, car l'émail des dents renferme du fluorure de calcium.

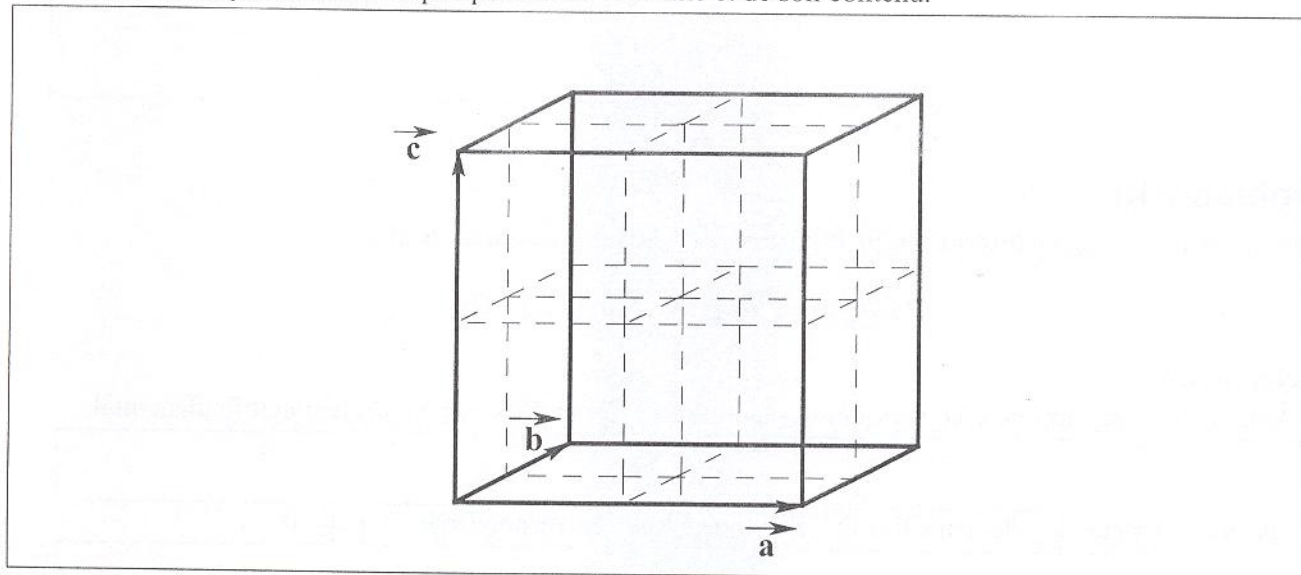
Problème I : Cristallographie

Le **fluorure de strontium** est un solide blanc brillant et transparent pour les longueurs d'onde comprises entre 150 nm dans l'ultraviolet et 11 μm dans l'infrarouge, ce qui lui vaut certaines applications comme revêtement optique sur des lentilles ainsi que sur le cristal d'appareils de mesure de thermoluminescence. Sa structure cristalline est cubique et de masse volumique $\rho = 4,24 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette structure est caractérisée par les coordonnées réduites suivantes :

$$\text{ions fluorure : } \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \\ \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

$$\text{ions strontium : } (0,0,0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$$

1) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



2) Déterminer la formule de ce fluorure et le nombre de groupements formulaires par maille.

3) Dédurre le degré d'oxydation de l'ion alcalino-terreux dans cette structure.

4) Indiquer l'indice de coordination de chaque type d'ion par rapport à l'ion de signe contraire. Justifier la réponse.

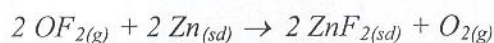
5) Donner l'expression puis calculer :

5-a) le paramètre a de la maille.

5-b) la distance entre deux plans réticulaires consécutifs de la famille (111).

Problème II:

On prépare le $\text{ZnF}_{2(s)}$ en faisant réagir le difluorure d'oxygène OF_2 avec le zinc :



Préliminaire

1) Donner les configurations électroniques des atomes de fluor et d'oxygène dans leur état fondamental.

2) Attribuer à chacun des éléments F et O l'électronégativité correspondante : 3,5 et 4,0.

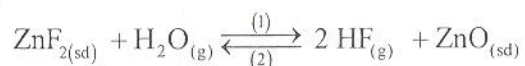
3) Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique appartiennent à la même colonne (ou famille) que le fluor.

4) Donner le schéma de Lewis et la géométrie de la molécule OF_2 selon la méthode VSEPR ainsi que l'hybridation de l'atome central.

5) Quel est le degré d'oxydation de O dans OF_2 ?

Étude d'un équilibre chimique :

On se propose d'étudier la réaction d'obtention de $\text{HF}_{(g)}$ à partir de ZnF_2 sachant que celle-ci est endothermique dans le sens (1) :



6) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

6-a) d'une augmentation de température à pression constante ?

6-b) d'une compression à température constante ?

6-c) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(s)}$ à température et volume constants ?

7) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus.

8) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

8-a) le volume, la température et la pression partielle de HF (p_{HF}) ?

8-b) la pression partielle de HF (p_{HF}) et la fraction molaire de l'eau en phase vapeur ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) ?

9) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

10)

10-a) Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K_T^0) = A - \frac{B}{T}$$

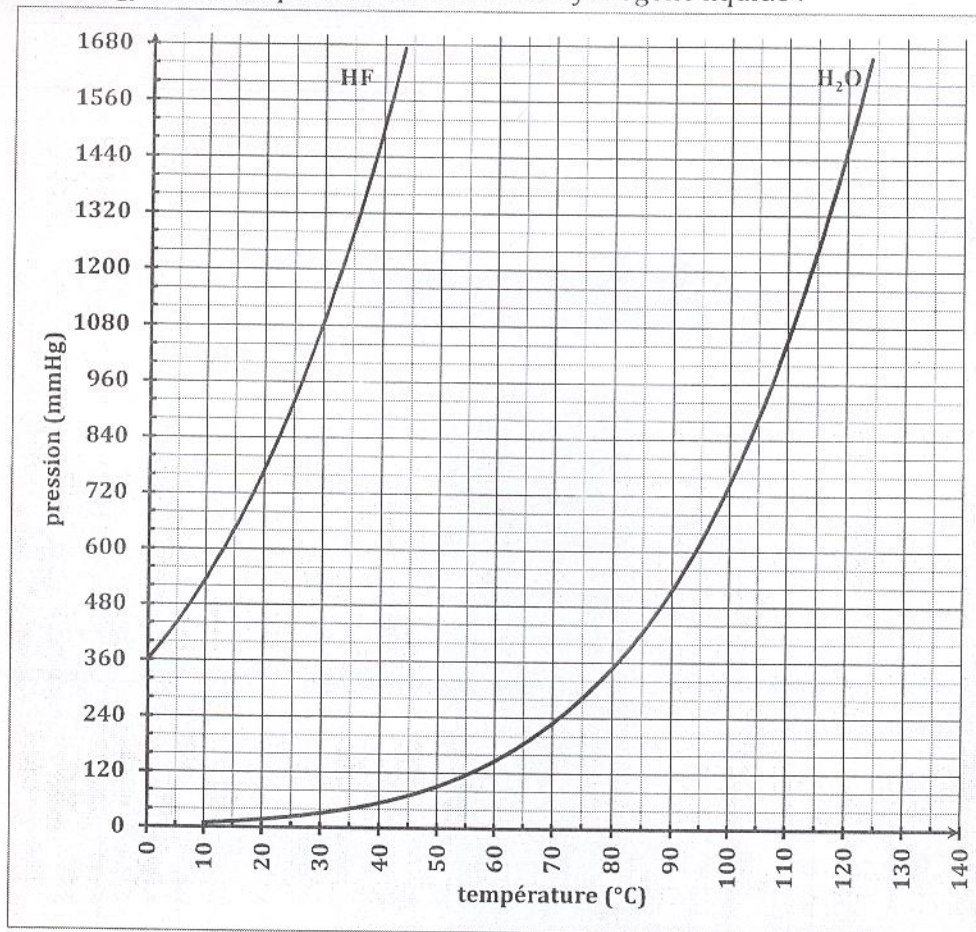
10-b) Déterminer les valeurs de A et B, sachant que $K_{842K}^0 = 0,61$ et $\Delta_r H^\circ = 109,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

10-c) Sous la pression de 1 bar et à $T = 842 \text{ K}$, la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70% molaire.

Problème III : étude du système HF-H₂O

Équilibre liquide-vapeur des corps purs:

Sur la figure ci-dessous, on donne en fonction de la température (en °C), les pressions de vapeur saturante (en mmHg) de l'eau liquide et du fluorure d'hydrogène liquide :



1) Déterminer graphiquement les températures d'ébullition de H₂O et de HF sous 1,013 bar.

2) Quel est le composé le plus volatil des deux ? Justifier.

3) Quel est l'effet d'une diminution de la pression sur les points d'ébullition d'eau et du fluorure d'hydrogène ?

4) Dans quelles phases l'eau est stable à ($\theta_1 = 110^\circ\text{C}$, $p_1 = 1120$ mmHg) et ($\theta_2 = 105^\circ\text{C}$, $p_2 = 840$ mmHg) ?

5) En un point de coordonnées (θ, p) de la courbe de la coexistence du liquide et vapeur, les volumes molaires de l'eau dans les deux phases sont :

$$V_{m,\text{eau}}^{\text{liq}} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V_{m,\text{eau}}^{\text{vap}} = 15,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

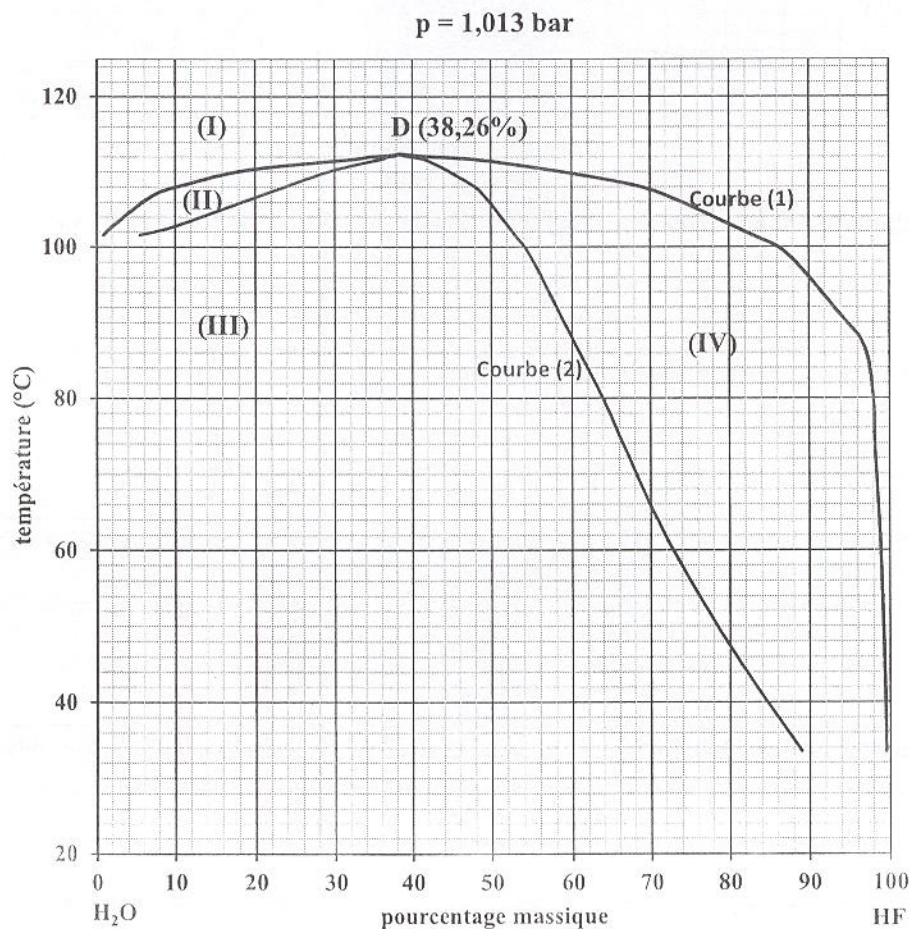
Considérons une mole d'eau placée dans un système fermé de volume 0,1 litre, maintenue à la température θ et sous la pression p . Déterminer les volumes de la phase liquide $V_{\text{eau}}^{\text{liq}}$ et de la phase vapeur

$V_{\text{eau}}^{\text{vap}}$.

--	--

Diagramme binaire :

Le diagramme, binaire liquide-vapeur du système H_2O -HF sous la pression de 1,013 bar est représenté ci-dessous. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en fluorure d'hydrogène et en ordonnée la température en $^{\circ}\text{C}$).



6)

6-a) Compléter le diagramme ci-dessus et préciser les phases présentes dans les différentes parties du diagramme, numérotées de (I) à (IV).

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Domaine (III) :

Domaine (IV) :

6-b) Indiquer le nom de chacune des courbes frontières.

Courbe (1) :

Courbe (2) :

6-c) Quelle est la particularité du point D ?

7) Représenter l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue lors du refroidissement progressif entre 120°C et 100°C , d'une vapeur de pourcentage massique 38,26 en HF.

8) En maintenant la température constante 80°C et sous la pression de 1,013 bar, on ajoute progressivement du HF à un système constitué de 1 g d'eau pure. Donner l'expression puis calculer la masse minimale du HF qu'il faut ajouter pour obtenir un système biphasé.

9) On considère un mélange liquide de composition massique 70% en HF sous la pression de 1,013 bar.

9-a) Déterminer la température de début d'ébullition de cette solution.

9-b) Un kilogramme de ce mélange est porté à 80°C.

Déterminer :

i. la masse de la phase liquide ;

ii. la masse de la phase vapeur ;

iii. la masse de HF contenu dans la phase liquide;

iv. la masse de HF contenu dans la phase vapeur.

Problème IV : diagramme E-pH

Les conventions adoptées pour le tracé du diagramme de prédominance sont :

- La concentration totale en élément fluor dissous est égale à $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément fluor dans chacune des espèces sont les mêmes.

Dans l'eau, le fluor existe sous les trois espèces suivantes : $\text{HF}_{(\text{aq})}$, $\text{F}^{-}_{(\text{aq})}$ et $\text{HF}^{-}_{2(\text{aq})}$.

Diagramme de stabilité de l'eau :

1) Écrire l'équation de réduction de $\text{O}_{2(\text{g})}$ en H_2O et déduire le potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH, pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.

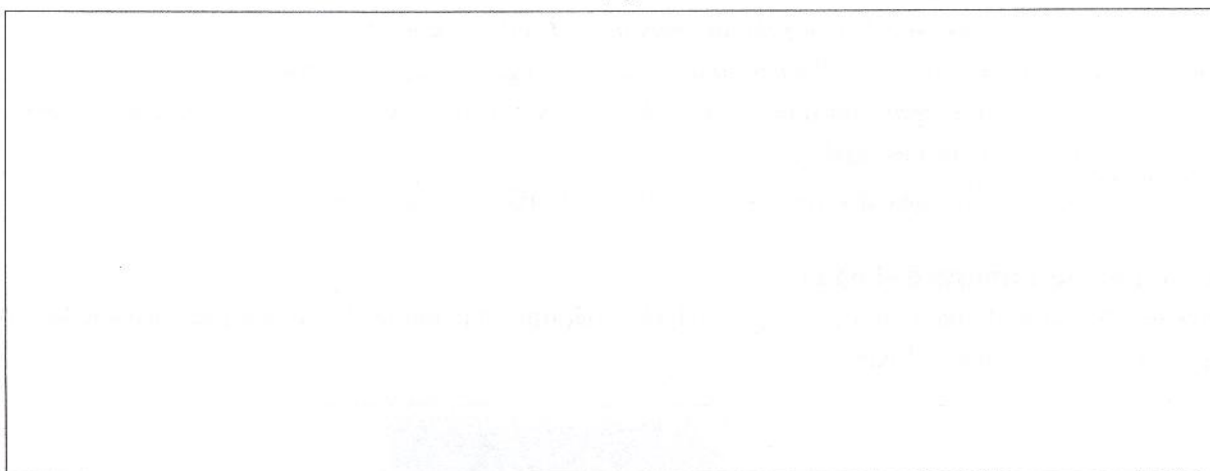
2) Écrire l'équation de réduction de H_2O en $\text{H}_{2(\text{g})}$ et déduire le potentiel E_b du couple correspondant en fonction du pH, pour $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.

Diagramme de prédominance

3) Établir en fonction de la concentration C_{tra} , l'expression de la frontière :

3-a) entre les domaines de prédominance de $\text{HF}^{-}_{2(\text{aq})}$ et $\text{HF}_{(\text{aq})}$?

3-b) entre les domaines de prédominance de $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$ et $\text{F}_{(\text{aq})}^-$?

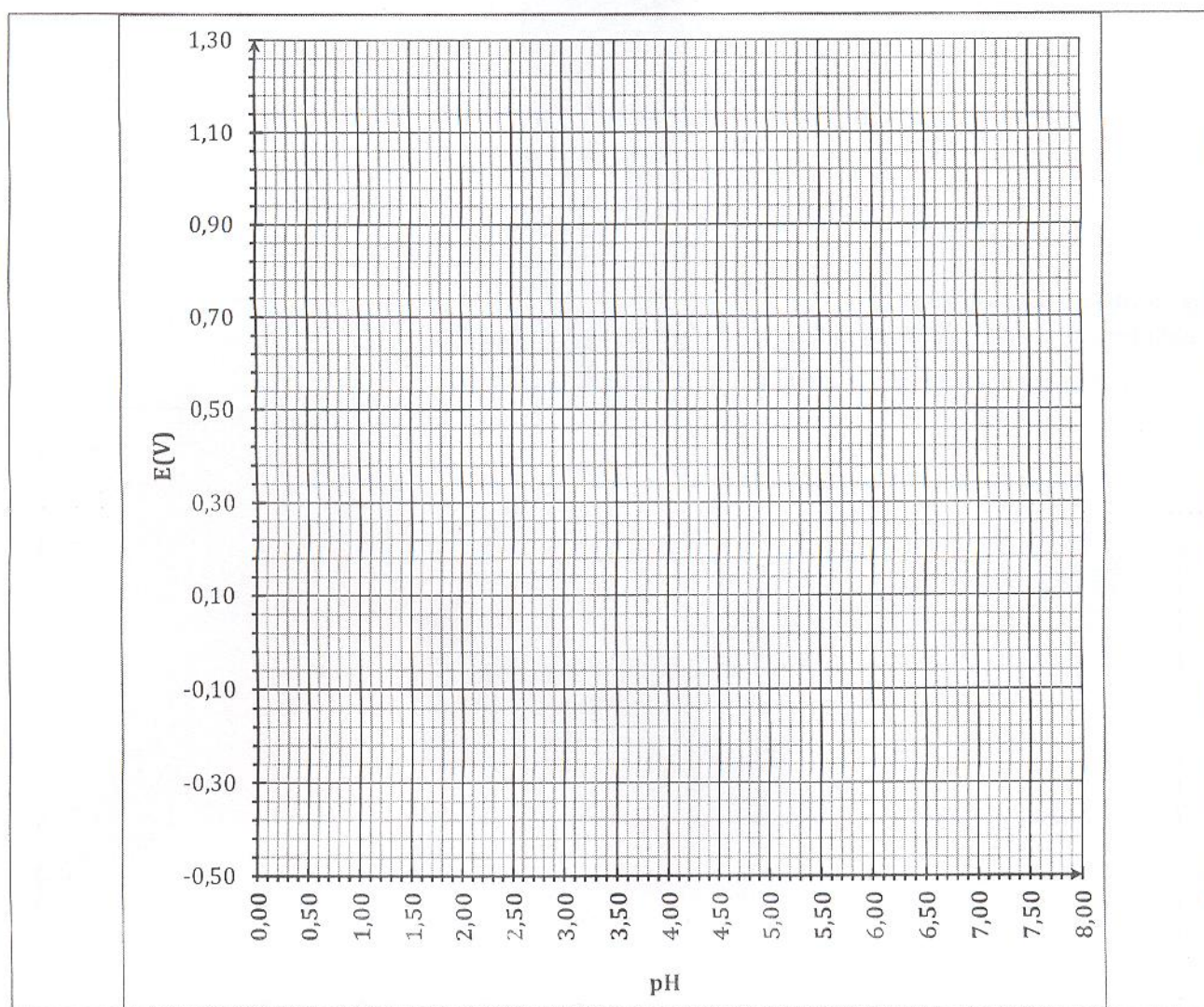


4) Représenter sur le diagramme ci-dessous :

4-a) les courbes $E_a = f(\text{pH})$ et $E_b = f(\text{pH})$;

4-b) les courbes frontières entre $\text{HF}_{(\text{aq})}$, $\text{F}_{(\text{aq})}^-$ et $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$ pour $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

5) Indexer le diagramme obtenu.



Influence de la concentration du tracé sur le diagramme de prédominance précédent :

6) Comment évoluent les frontières du diagramme précédent lorsque :

6-a) C_{tra} augmente : ($C_{\text{tra}} > 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ?

6-b) C_{tra} diminue : ($C_{\text{tra}} < 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ?

7) Pour quelle valeur de la concentration de tracé notée C'_{tra} , l'une des espèces $\text{HF}_{(\text{aq})}$, $\text{F}_{(\text{aq})}^-$ ou $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$ devient instable ? L'identifier ?

8) En déduire alors l'équation de la frontière entre les deux espèces restantes.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

PARTIE II : CHIMIE ORGANIQUE

Barème

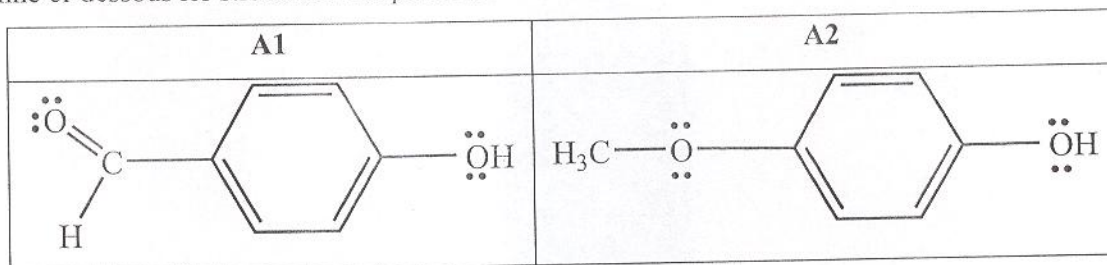
Problème I	2,75 pts
Problème II	5,25 pts

Données relatives à l'ensemble du sujet (Chimie organique)

Élément	H	C	N	O	Br
Numéro atomique	1	6	7	8	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	79,9

Problème I : effets électroniques

On donne ci-dessous les structures des phénols **A1** et **A2**.



1) Indiquer quels sont les effets électroniques (-I, +I, -M, +M) exercés par les groupes -CHO (dans **A1**) et H₃CO- (dans **A2**) sur le reste du cycle phénolique.

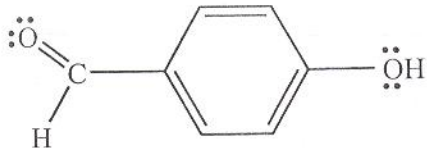
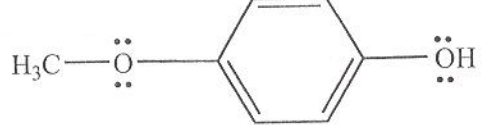
Composé		Nature et sens des effets électroniques	Effet prédominant
A1			
A2			

2) Écrire les formes limites les plus probables pour A1 et A2 en tenant compte uniquement des effets électroniques de -CHO (dans A1) et CH₃O- (dans A2).

Formes limites de A1 :

Formes limites de A2 :

3) Attribuer à chacun des dérivés phénoliques **A1** et **A2** la constante d'acidité correspondante parmi les valeurs de pK_a : 8,0 et 10,2. Justifier le choix.

Composé	A1	A2
		
pK_a		
Justification :		

Problème II : stéréochimie et réactivité des dérivés halogénés

PARTIE A

Le (R)-2-bromobutane (composé **B**) subit, en présence de la potasse (KOH) dans le DMSO (diméthylsulfoxyde, $O=S(CH_3)_2$), une réaction de substitution bimoléculaire.

1) Écrire, en le justifiant, la structure de **B** selon la représentation de Cram.

2) De quel type de réaction de substitution s'agit-il ? Justifier la réponse.

3) Détailler le mécanisme de cette réaction et déterminer, en le justifiant, la configuration du ou des produit(s) obtenu(s).

4) Donner le nom systématique du (ou des) produit(s) de la réaction.

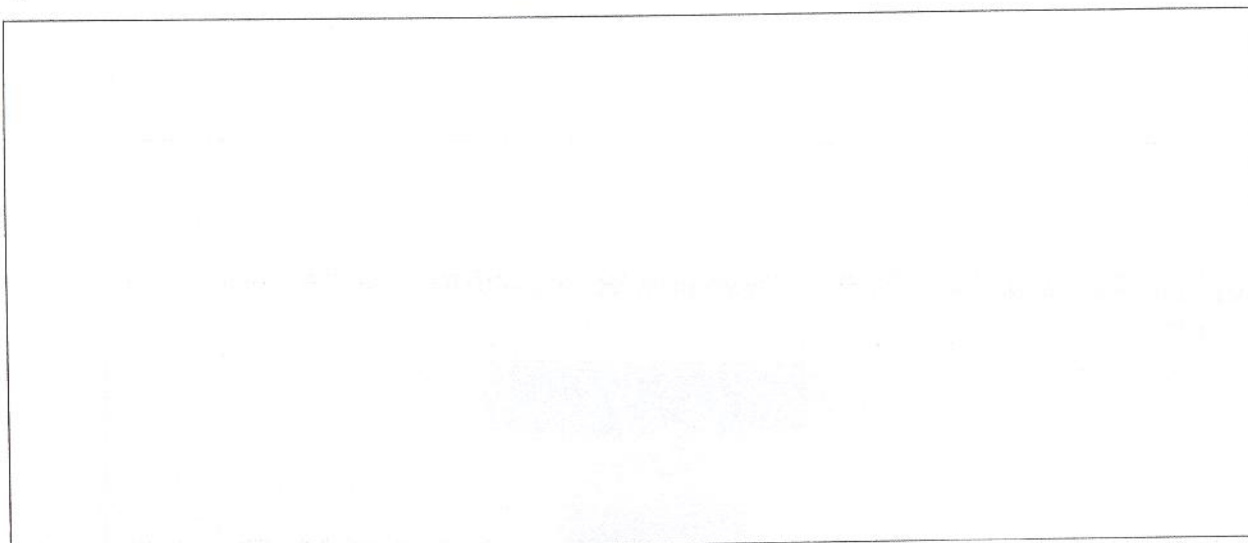
PARTIE B

Dans l'eau (solvant polaire), le composé **B** subit une réaction de substitution donnant lieu à un mélange racémique de produits.

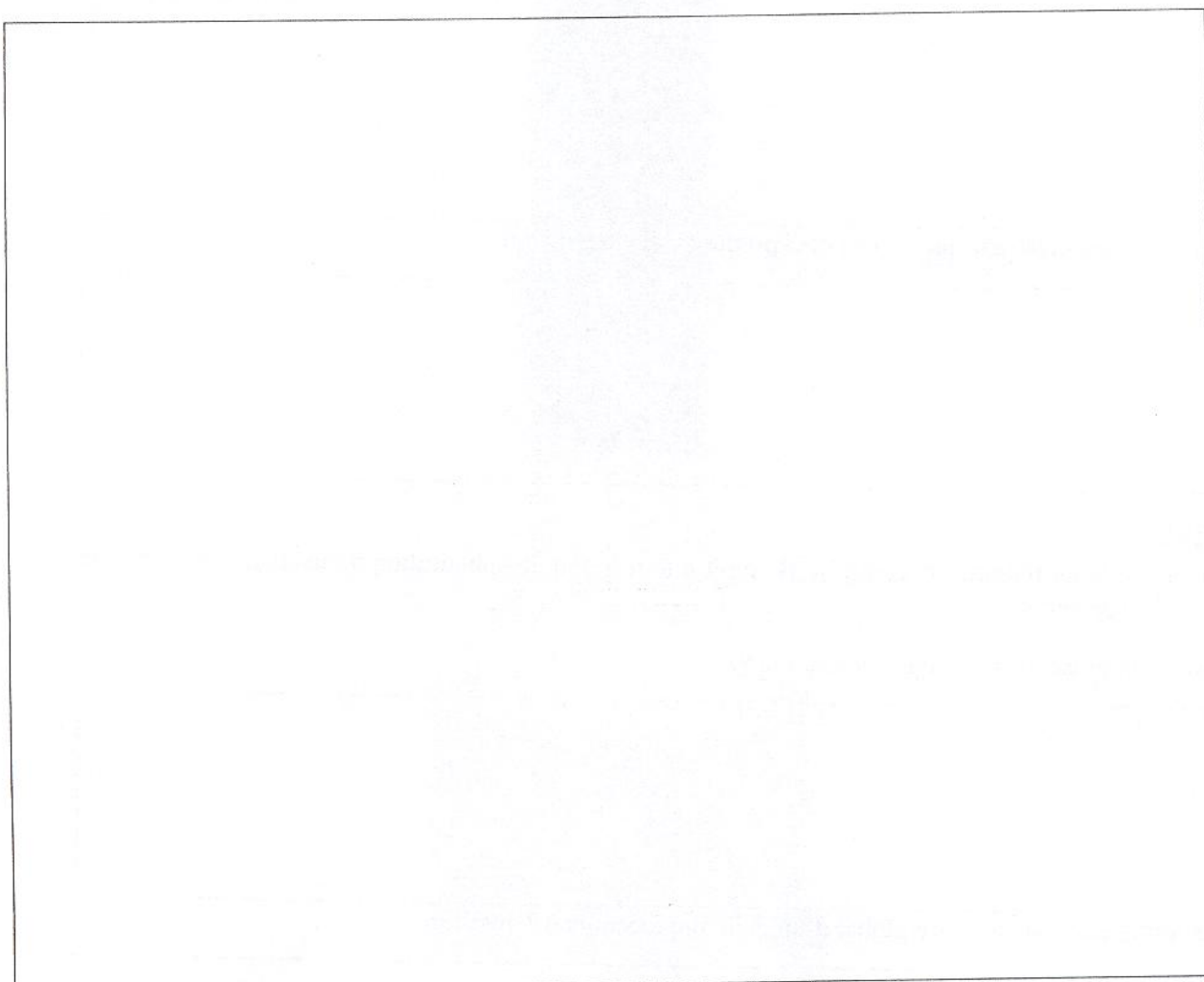
1) Définir l'expression « *mélange racémique* ».

2) Quel est le pouvoir rotatoire global d'un mélange racémique ? Justifier.

3) Détailler le mécanisme de la réaction du composé **B** dans l'eau en précisant la configuration des produits obtenus.



4) Démontrer que, pour cette réaction, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant des concentrations du substrat et du réactif.

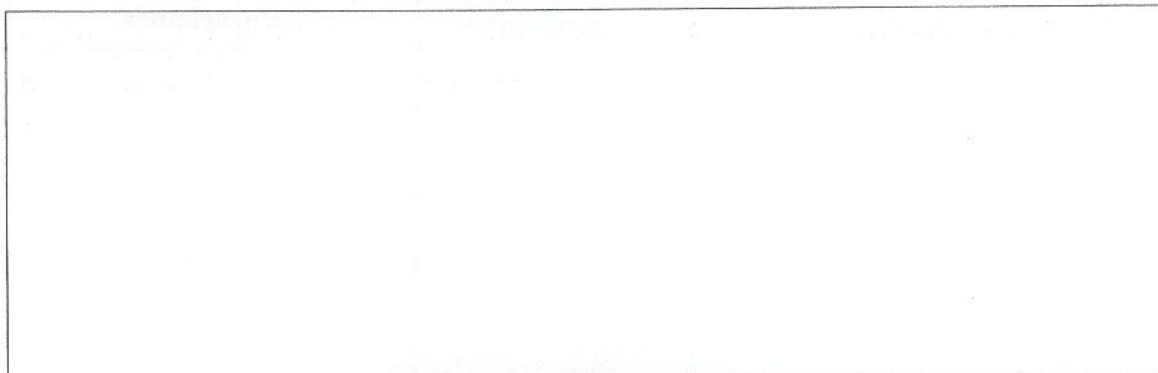


PARTIE C

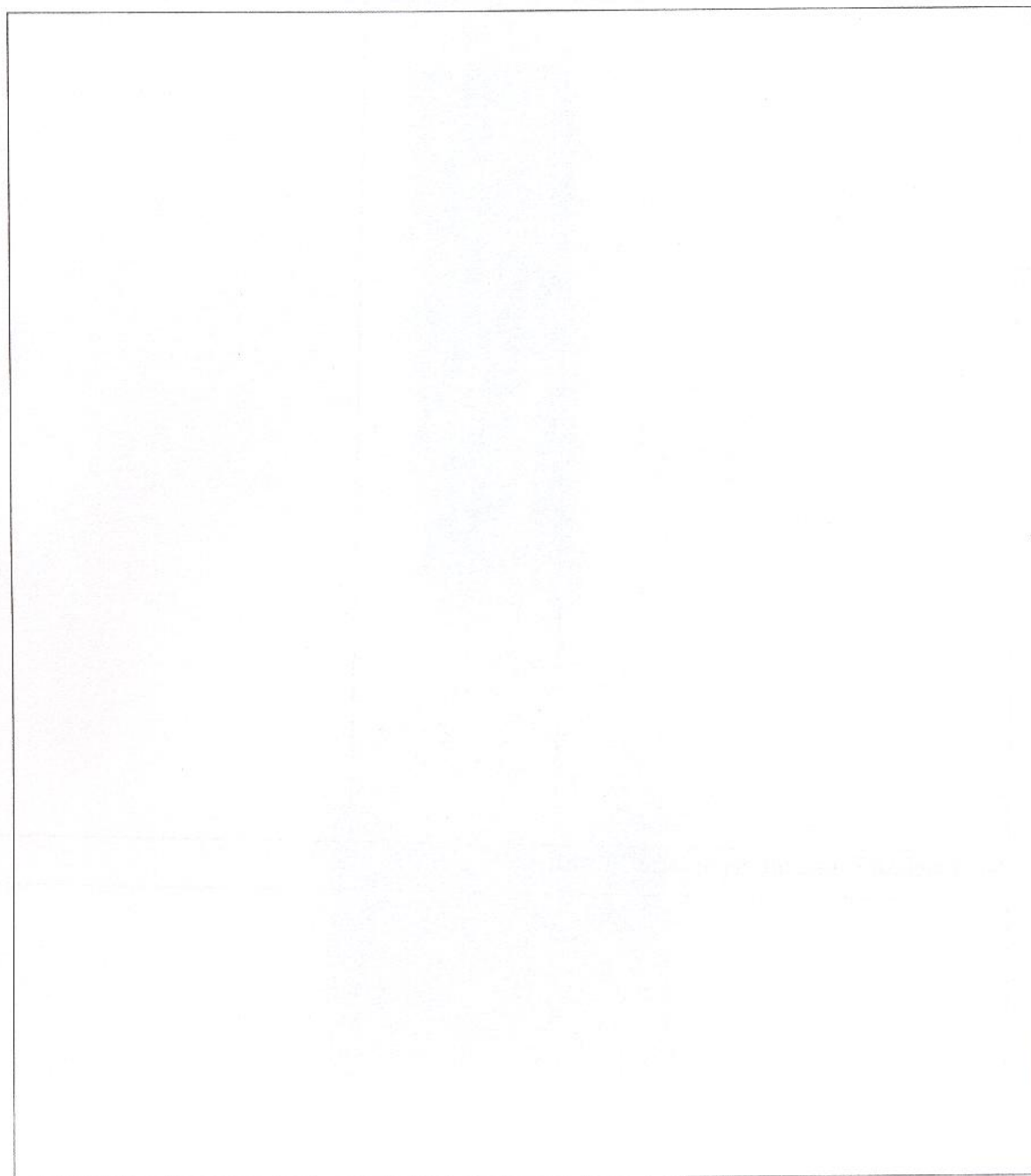
Dans les deux cas précédents (*PARTIE A* et *PARTIE B*), les réactions de substitution peuvent être accompagnées de réactions d'élimination.

1) Dans le DMSO (*PARTIE A*)

1-a) Prévoir le type de mécanisme de la réaction d'élimination.



1-b) Détailler ce mécanisme.



1-c) Donner les différents produits de cette réaction en précisant le nom et la stéréochimie de chacun d'eux.

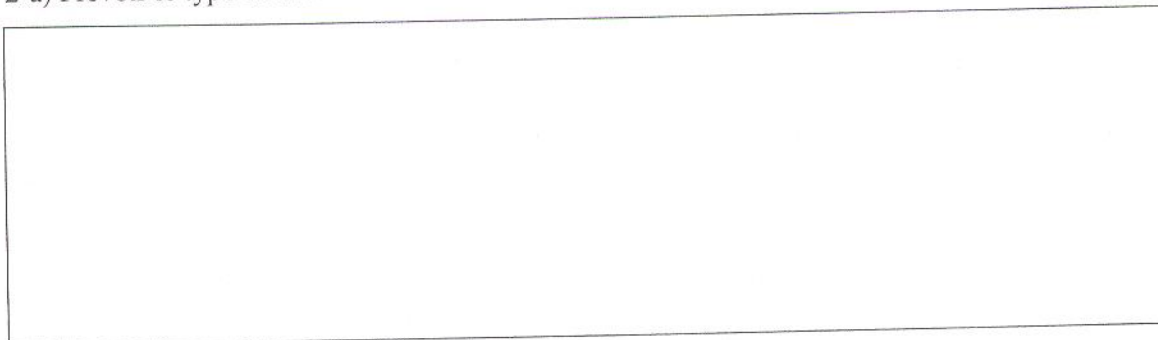
Produit	Stéréochimie	Nomenclature

1-d) Quel est le produit majoritaire ? Justifier.

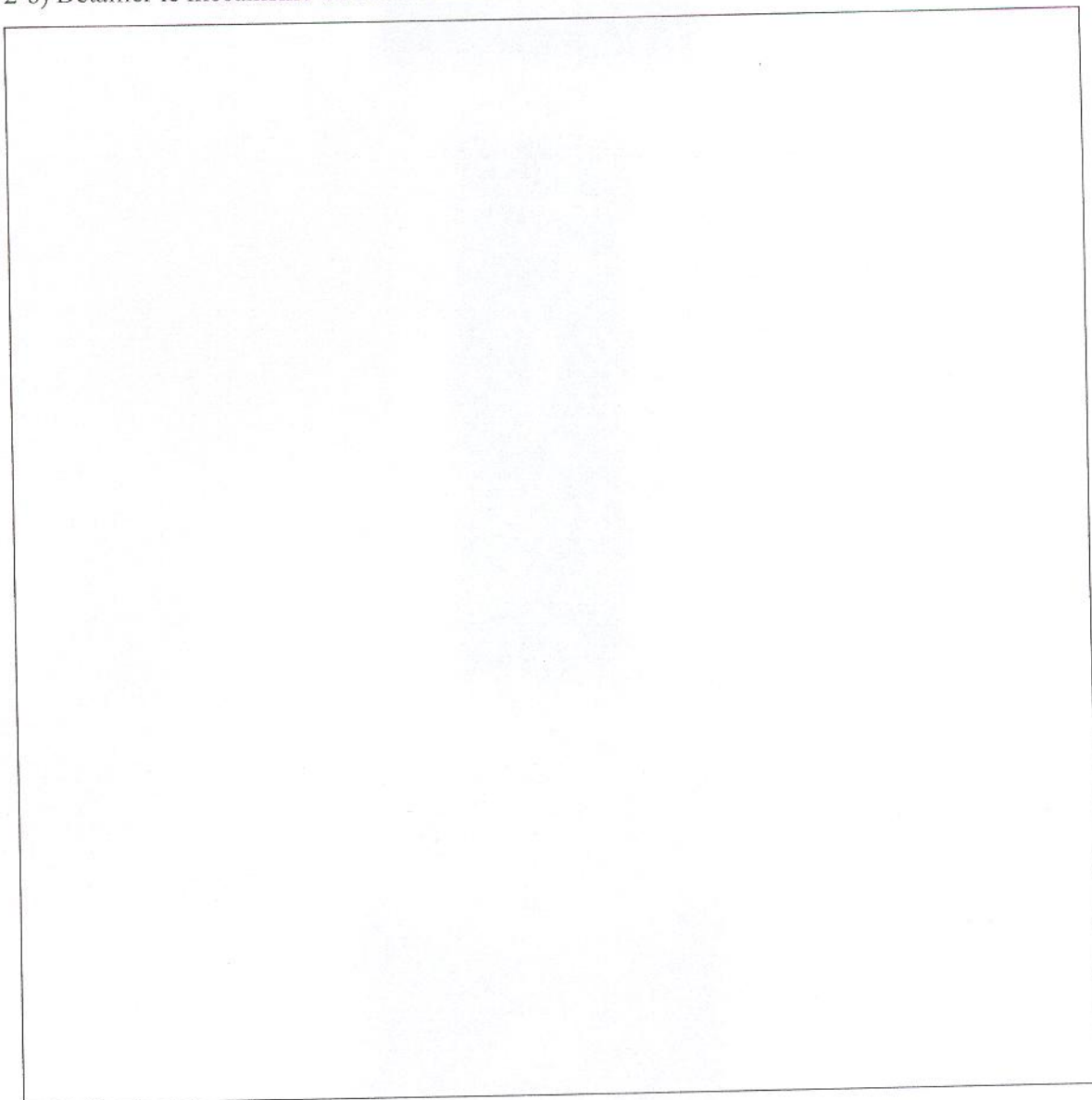
--

2) Dans H_2O (*PARTIE B*)

2-a) Prévoir le type de mécanisme de la réaction d'élimination.



2-b) Détailler le mécanisme de cette réaction.



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

Fin de l'épreuve

Corrigé de l'épreuve de chimie

Concours physique et chimie

Session Juin 2012