

INSTRUCTIONS

- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - La première partie (chimie inorganique 50% de la note) comporte 10 pages (p2-p11).
 - La deuxième partie (chimie organique 50% de la note) comporte 8 pages (p12-p19).
- 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 une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 19 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 19, 2 sur 19, ..., 19 sur 19.**

Concours Physique et Chimie

Partie I : Chimie inorganique

NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- On supposera que les volumes molaires des liquides sont indépendants de la pression et de la température.

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- $\ln$: logarithme népérien.
- $\log_{10}$: logarithme à base 10.

Constantes physiques :

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Masse molaire atomique (g.mol^{-1}) : Argent (Ag) = 108.

Masse volumique de l'argent solide : $\rho = 10,55 \text{ g.cm}^{-3}$.

Rayon métallique du palladium (Pd) : $R_{\text{Pd}} = 140 \text{ pm}$.

Potentiel redox standard (à 298 K et à pH = 0) du couple $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{(\text{sd})}$: $E_1^\ominus = 0,99 \text{ V}$.

Produit ionique de l'eau (à 298 K) : $K_e = 10^{-14}$.

Produit de solubilité (à 298 K) : $pK_{s_1} \left(\text{Pd}(\text{OH})_{2(\text{sd})} \right) = 31,02$.

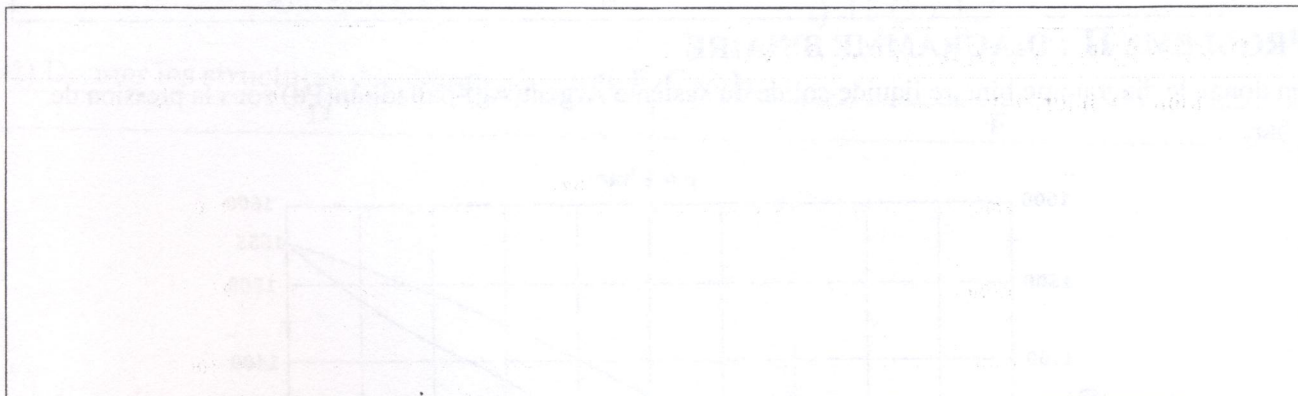
À 298 K, $\text{PdO}_{(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2\text{HO}^-$ $\log_{10} [\text{Pd}^{2+}]_{\text{eq}} = -3,02 - 2 \times \text{pH}$

On rappelle : l'air contient en pourcentages molaires : 20 % de dioxygène et 80% de diazote.

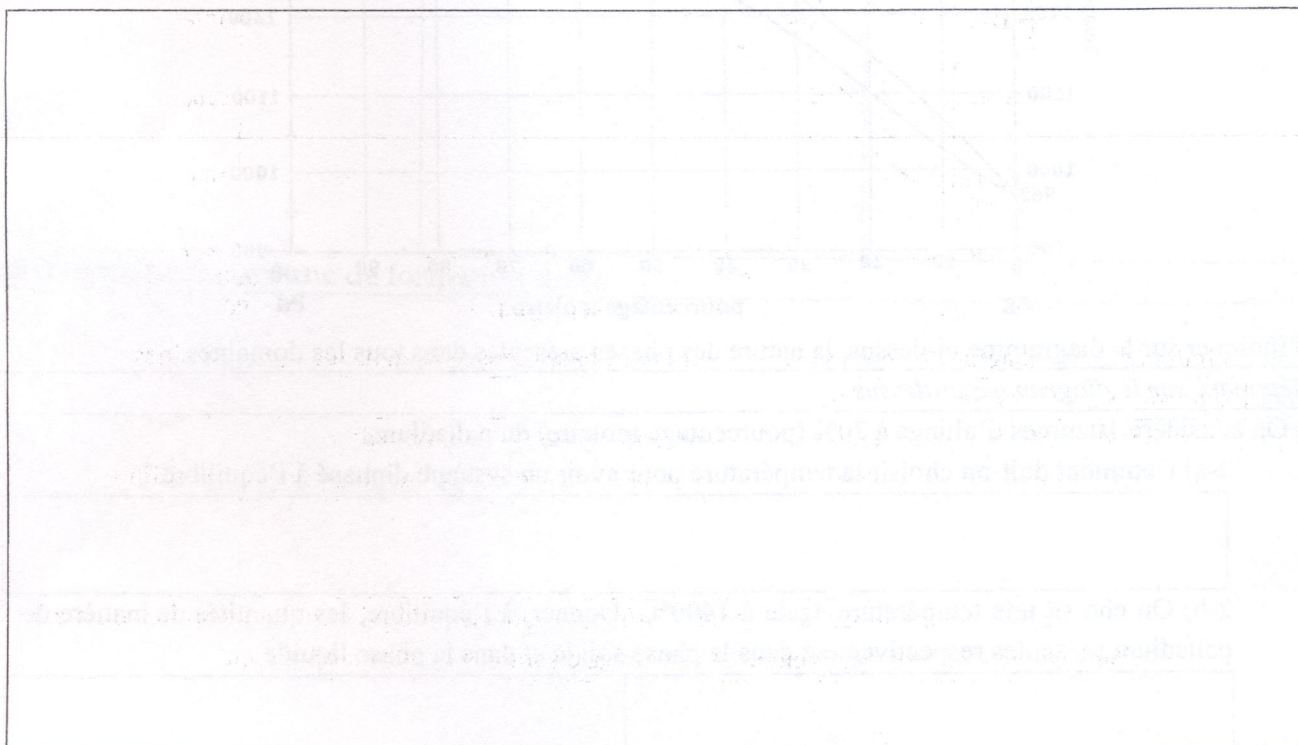
PROBLÈME I : CRISTALLOGRAPHIE

L'argent cristallise dans un réseau compact cubique à faces centrées. Le paramètre de la maille cubique est noté a_{Ag} .

1) En se limitant à une seule maille du réseau, représenter les centres des atomes effectivement présents sur un plan correspondant à une face du cube.



2) Donner l'expression du rayon métallique de l'argent R_{Ag} en fonction de la masse volumique ρ_{Ag} et de la masse molaire M_{Ag} . Calculer sa valeur.



3) Le Palladium cristallise dans un réseau cubique à faces centrées et donne une solution solide avec l'argent.

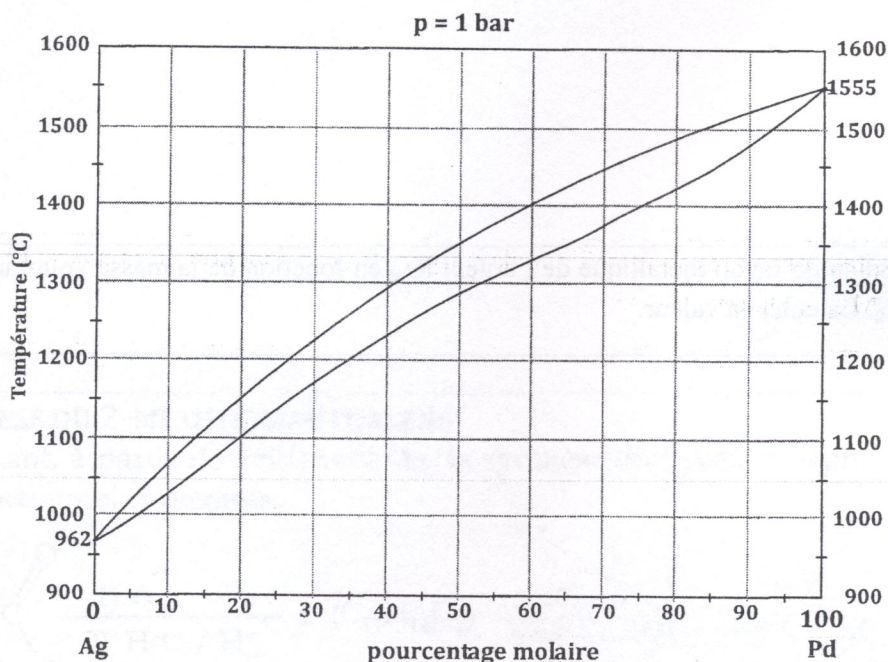
3-a) Quelle pourrait-être la nature de cette solution solide ?

3-b) Quelles sont les conditions de son obtention ?

3-c) Exprimer la formule chimique de cet alliage en fonction de la fraction molaire du palladium.

PROBLÈME II : DIAGRAMME BINAIRE

On donne le diagramme binaire liquide-solide du système Argent(Ag)-palladium(Pd) sous la pression de 1 bar.



1) Indiquer sur le diagramme ci-dessus, la nature des phases présentes dans tous les domaines.

Répondre sur le diagramme ci-dessus.

2) On considère 10 moles d'alliage à 70% (pourcentage molaire) du palladium.

2-a) Comment doit-on choisir la température pour avoir un système diphasé à l'équilibre ?

2-b) On choisit une température égale à 1400°C. Donner, à l'équilibre, les quantités de matière de palladium présentes respectivement dans la phase solide et dans la phase liquide.

--	--

3) À partir du diagramme binaire, déterminer les températures de fusion sous 1 bar de l'argent pur $\theta_{\text{fus}}(\text{Ag})$ et du palladium pur $\theta_{\text{fus}}(\text{Pd})$.

4) Dans ce qui suit, on considère que la solution liquide argent-palladium se comporte comme une solution idéale. On note $x_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ la fraction molaire de l'argent dans cette solution liquide.

4-a) Donner l'expression du potentiel chimique $\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ de l'argent liquide dans la solution en fonction de $x_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$, T et $\mu_{\text{Ag}}^{*\text{liq}}$. On rappelle que $\mu_{\text{Ag}}^{*\text{liq}}$ désigne le potentiel chimique de l'argent liquide pur à la température T .

4-b) La fraction massique de l'argent dans cette même solution est notée : $W_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$.

i) Montrer que le potentiel chimique $\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}}$ s'écrit sous la forme :

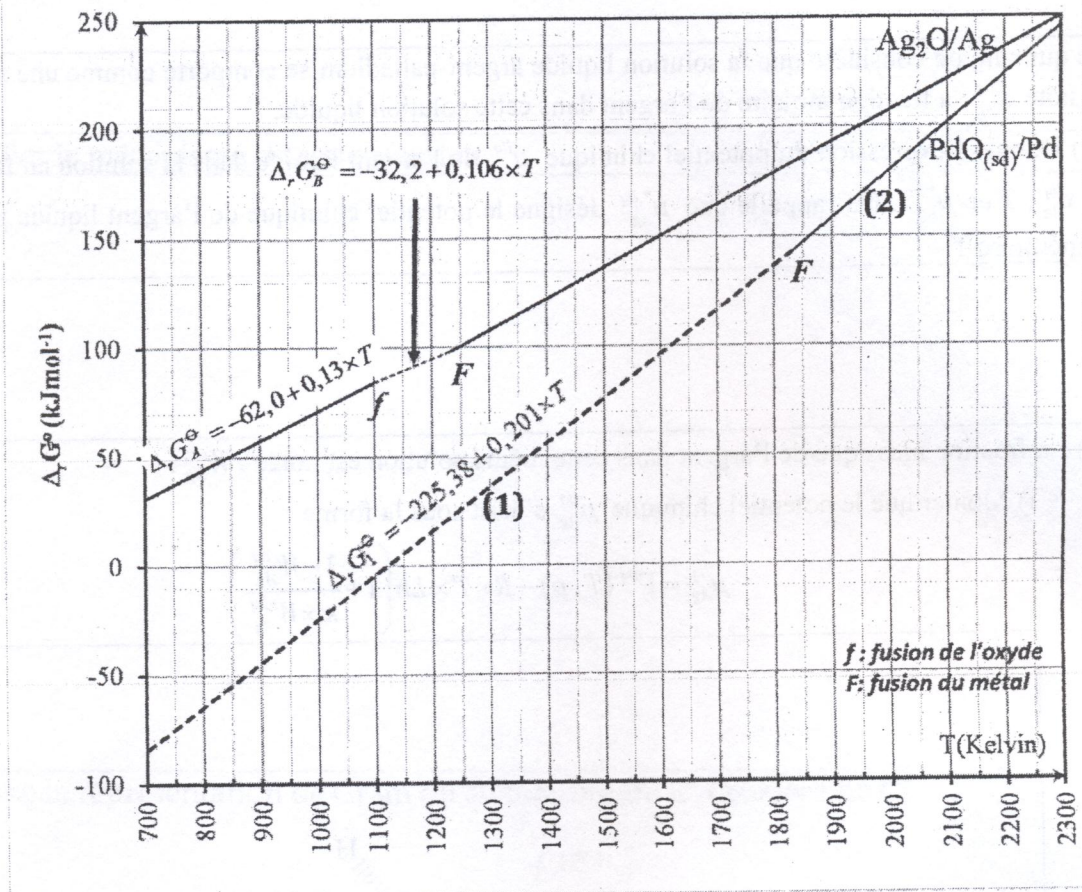
$$\mu_{\text{Ag}}^{\text{liq}} = \Gamma^{\text{liq}}(T, p) - R \times T \times \ln \left(1 + \frac{1 - W_{\text{Ag}}^{\text{liq}}}{\kappa \times W_{\text{Ag}}^{\text{liq}}} \right)$$

ii) Dédurre l'expression de κ en fonction des masses molaires M_{Pd} et M_{Ag} .

iii) Identifier la fonction Γ^{liq} .

PROBLÈME III : DIAGRAMME D'ELLINGHAM

On envisage d'étudier la réduction de Ag_2O en argent Ag par le palladium Pd , dans l'intervalle de température $[700\text{K}, 2300\text{K}]$, pour cela on dispose de l'allure générale du diagramme d'Ellingham relatif aux oxydes pour les couples : PdO/Pd et $\text{Ag}_2\text{O}/\text{Ag}$. Les réactions d'oxydation sont ramenées à une mole de dioxygène gazeux.



- 1) Donner l'expression puis calculer, à l'aide du diagramme ci-dessus, l'enthalpie standard de fusion de l'oxyde Ag_2O .

Partie I : Chimie inorganique

2) Déterminer la température minimale T_1 à laquelle il faut chauffer l'oxyde d'argent à l'air libre pour obtenir sa réduction en Argent métallique.

3) Écrire les équations-bilans associées aux droites (1) et (2) du diagramme.

4) Dédire du graphe l'enthalpie standard de formation de l'oxyde $\text{PdO}_{(\text{sd})}$.

5) Réduction de Ag_2O :

5-a) Écrire l'équation-bilan de la réaction de réduction par le palladium Pd, d'une mole d'oxyde Ag_2O en argent Ag.

5-b) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre standard de cette réaction à la température de 1000 K.

5-c) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier la réponse.

PROBLÈME IV : ATOMISTIQUE-OXYDORÉDUCTION-DIAGRAMME DE POURBAIX

A) Étude préliminaire :

1) Donner la structure électronique de l'atome de cuivre ($Z = 29$) dans son état fondamental.

2) En déduire, la position du cuivre dans le tableau périodique.

3) Le palladium est l'un des premiers voisins de l'agent dans la classification périodique.

3-a) Déterminer son numéro atomique.

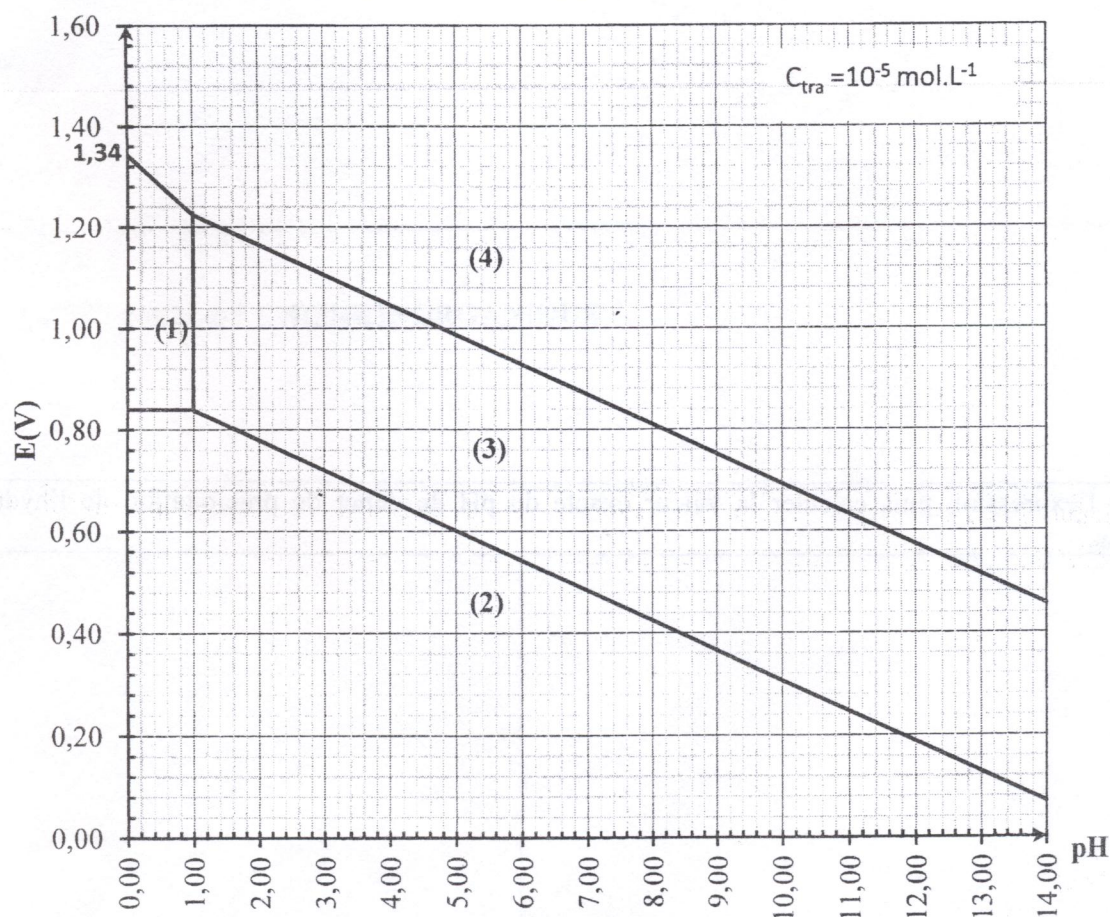
	Z = 29 Cu	
Pd	Ag	Cd
	Au	

3-b) Donner sa structure électronique à l'état fondamental.

4) L'oxyde de palladium PdO est l'écriture « déshydratée » de l'hydroxyde Pd(OH)₂, Montrer que le fait de considérer la présence de l'hydroxyde Pd(OH)_{2(s)} au lieu de l'oxyde PdO_(sd) est justifié pour l'étude de la précipitation.

B) Diagrammes E-pH (Pourbaix) :

Les conditions d'élaboration du diagramme sont les suivantes : les concentrations des espèces en solution sont égales à $C_{tra} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$ aux frontières ; une seule espèce est considérée dans chaque domaine.



Partie I : Chimie inorganique

5) Indiquer les domaines de prédominance et d'existence des espèces : Pd^{2+} , $\text{Pd}_{(\text{sd})}$, $\text{Pd}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$ et $\text{PdO}_{2(\text{sd})}$. Justifier brièvement les réponses.

Domaine (1) :

Domaine (2) :

Domaine (3) :

Domaine (4) :

Justification :

6) Déterminer le potentiel standard $E_2^\ominus$ du couple $\text{PdO}_2/\text{Pd}^{2+}$.

7) Établir l'expression puis calculer la valeur exacte du pH de début de précipitation de l'hydroxyde $\text{Pd}(\text{OH})_{2(\text{sd})}$.

Partie I : Chimie inorganique

8) Établir l'expression puis calculer la valeur du potentiel standard d'électrode $E_3^\ominus$ du couple $\text{Pd}(\text{OH})_{2(\text{sd})}/\text{Pd}_{(\text{sd})}$ en fonction de $E_1^\ominus$ du couple $\text{Pd}^{2+}/\text{Pd}_{(\text{sd})}$, K_{s_1} et K_e .

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

Partie II : Chimie Organique

INSTRUCTIONS

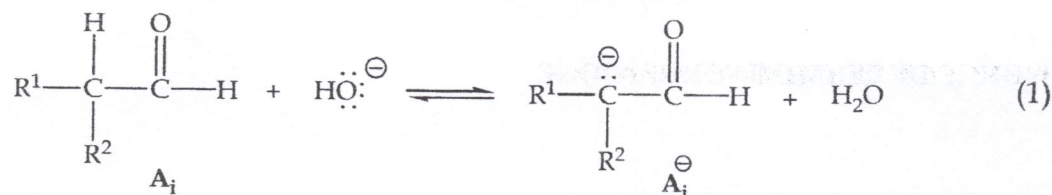
- La note de cette partie constitue 50% de la note finale de la chimie (10 points).
- L'épreuve comporte quatre parties indépendantes (A, B, C et D) qui peuvent être traitées dans n'importe quel ordre.
- Les six aldéhydes A_i ($i=1-6$) et les carbanions correspondants $A_i^\ominus$ ($i=1-6$), cités dans les quatre parties, sont ceux donnés dans le préambule.

DONNÉES : Numéros atomiques (Z) :

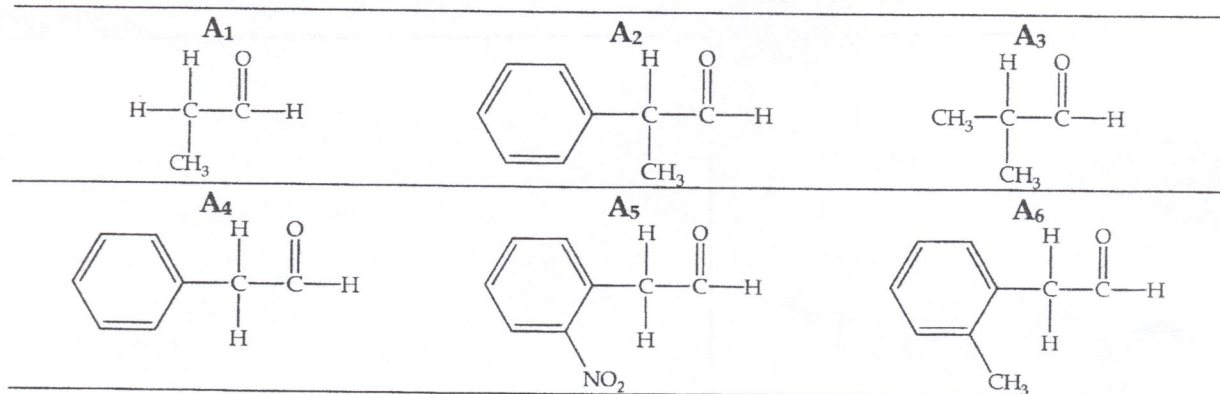
Élément	H	C	O	Br
Z	1	6	8	35

PRÉAMBULE :

Les aldéhydes constituent, en milieu basique, une source de carbanions en raison de la mobilité de l'hydrogène en α par rapport au carbonyle $C=O$ selon la réaction (1) :



On donne la série suivante d'aldéhydes A_i ($i = 1-6$) :



On désigne par $A_i^\ominus$ ($i = 1-6$) les carbanions correspondants aux aldéhydes A_i .

Partie A : EFFETS ELECTRONIQUES

A-1) Sans tenir compte des natures des groupes R^1 et R^2 , expliquer la stabilité du carbanion $A_i^\ominus$.

A-2) Quel est le lien entre la mobilité de l'hydrogène en α dans A_i et la stabilité du carbanion correspondant $A_i^\ominus$?

A-3) Discuter la mobilité de l'hydrogène en α dans A_i en fonction des effets électroniques des groupes R^1 et R^2 (donneurs ou attracteurs).

R^1 et R^2 donneurs :

R^1 et R^2 attracteurs :

A-4) Classer les aldéhydes A_1 , A_2 , et A_3 par ordre décroissant de mobilité de l'hydrogène en α . Justifier.

Classement :

Justification :

A-5)

A-5-a) Classer les carbanions $A_4^\ominus$, $A_5^\ominus$ et $A_6^\ominus$ par ordre croissant de stabilité. Justifier.

Classement :

Justification :

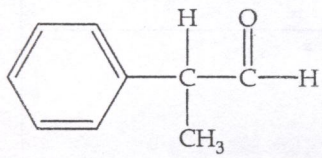
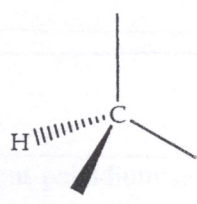
A-5-b) Déduire le classement des aldéhydes correspondants (A_4 , A_5 et A_6) par ordre croissant de mobilité de l'hydrogène en α .

Classement :

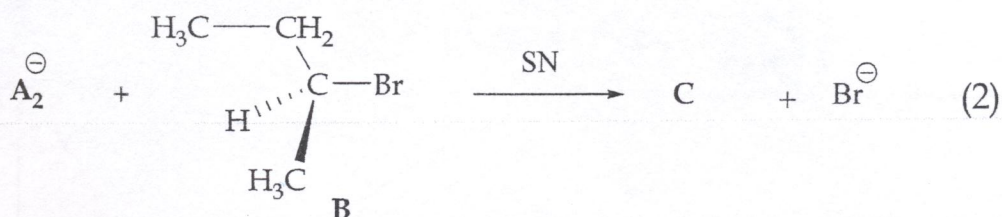
A-6) Écrire les formes limites du carbanion $A_4^\ominus$.

Partie B : STEREOCHIMIE ET REACTIVITE

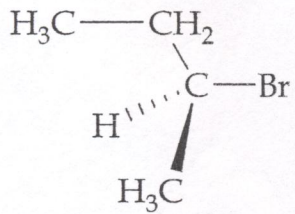
B-1) Compléter la représentation, selon le modèle ci-dessous, du stéréoisomère (R) de A₂. Justifier.

A ₂	Stéréoisomère (R)
	
Justification :	

B-2) Le carbanion A₂[⊖] réagit, dans un solvant aprotique, avec le 2-bromobutane (composé B) pour donner un composé C selon la réaction (2) :



B-2-a) Donner la configuration absolue du composé B. Justifier.

B 	Justification :
---	-----------------

B-2-b) Donner la formule semi-développée plane du composé C.

B-2-c) Nommer, selon les règles de l'IUPAC, le composé C (ne pas tenir compte de la configuration absolue).

B-3) L'étude cinétique de la réaction (2) a montré que sa vitesse dépend entre autres de la concentration de $A_2^\ominus$.

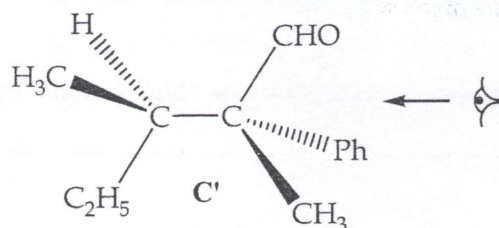
B-3-a) Déduire le type de mécanisme de la réaction. Justifier (donner deux raisons).

Type de mécanisme :

Justification :

B-3-b) Détailler le mécanisme de cette réaction.

B-4) On donne la représentation de Cram du stéréoisomère C' (isomère de C) :

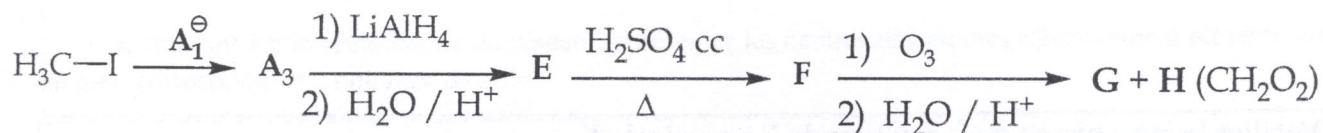
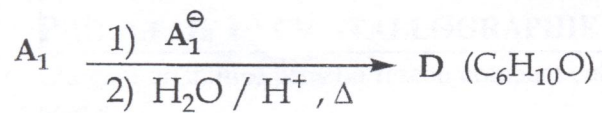


Représenter C' selon Newman puis selon Fischer.

projection de Newman	projection de Fischer

Partie C : SYNTHÈSE ORGANIQUE

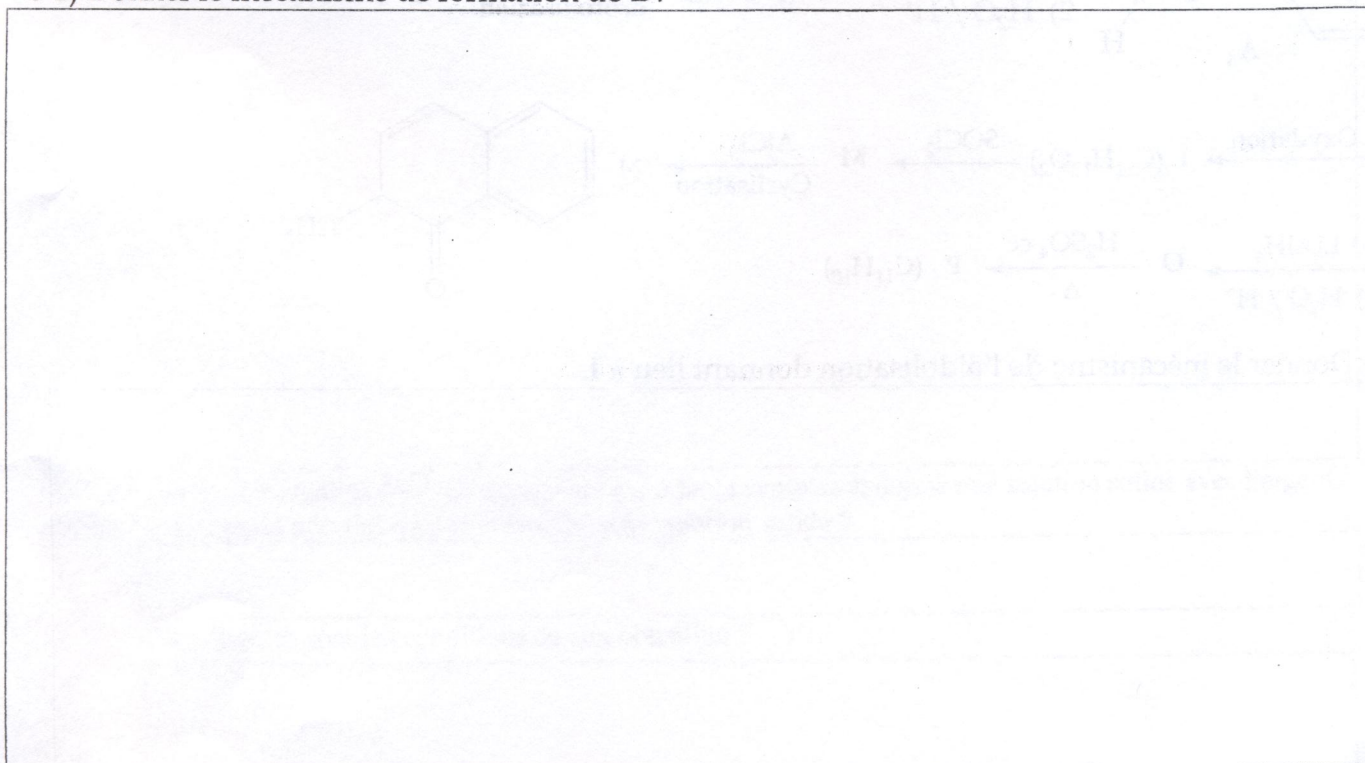
On se propose de réaliser les deux suites réactionnelles suivantes :



C-1) Donner les structures des composés D, E, F, G et H.

D		E	
F	G	H	

C-2) Donner le mécanisme de formation de D.



C-3) Quel est le type de mécanisme de la réaction de synthèse de A_3 ? Justifier.

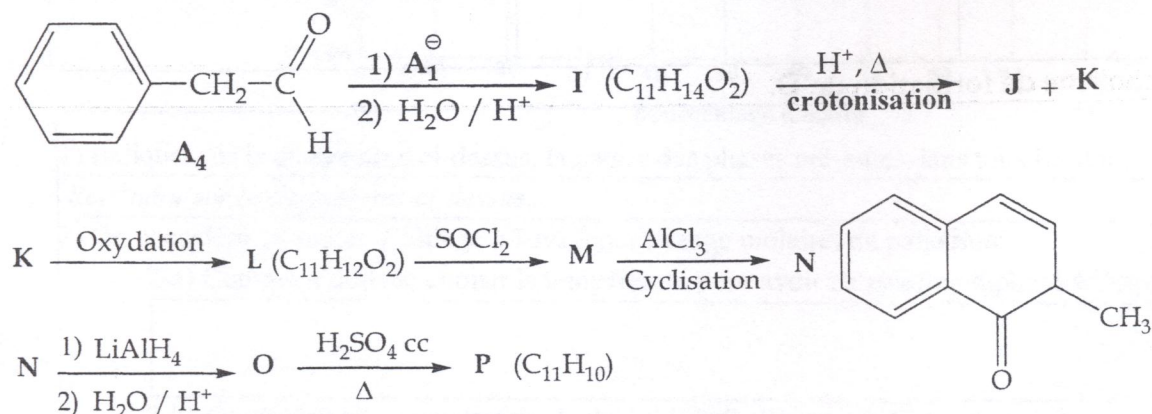
Type de mécanisme :

Justification :

C-4) Détailler le mécanisme de formation de **F** à partir de **E**.

Partie D : SYNTHÈSE DU 2-METHYLNAPHTHALENE

On réalise maintenant, à partir de l'aldéhyde A_4 , la synthèse du 2-méthyl-naphtalène **P** ($C_{11}H_{10}$) selon le schéma réactionnel ci-dessous :



D-1) Donner le mécanisme de l'aldolisation donnant lieu à **I**.

D-2) Sachant que :

- J et K sont des isomères de position de formule brute ($C_{11}H_{12}O$)
- J est un aldéhyde α,β -insaturé
- K est **plus stable** que J

donner leurs structures.

J	K

D-3) Expliquer brièvement la différence de stabilité entre K et J.

--

D-4) Donner les structures des produits L, M, O et P.

L	M
O	P

D-5) Quel est le type de réaction permettant d'obtenir le composé N à partir de M ?

--

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE