

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 13 pages (p12-p24)
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés.
- 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 24 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 24, 2 sur 24, ..., 24 sur 24.**

Concours Physique et Chimie

La première partie du sujet traite les chapitres suivants :

I. Tableau périodique -cohésion cristalline

II. Cristallographie

III. Diagramme d'équilibre liquide-vapeur d'un mélange binaire

IV. Electrochimie

Notations et données numériques

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Les mélanges liquides sont supposés idéaux.

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

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

Masses molaire (g.mol^{-1}) :

Dysprosium (Dy) = 162,5 ; Brome (Br) = 80,0 ; Lithium (Li) = 7,0.

Potentiel standard redox à 298 K et à pH = 0 : $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}_{(\text{sd})}$: -2,35 V.

À 298 K,

- Produit de solubilité de $\text{Dy}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$: $K_s = 1,41 \times 10^{-22}$.
- Produit ionique de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Conversions

$$1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$$

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

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

I. Tableau périodique -cohésion cristalline

1) À quelle famille du tableau périodique des éléments chimiques appartient le lithium ?

2) Donner le nom d'un second élément appartenant à la même famille.

3) Sachant que le brome est le 3^{ème} élément de la famille des halogènes dans la classification périodique des éléments chimiques, déterminer son numéro atomique Z.

4) Déduire la structure électronique de l'élément brome dans son état fondamental.

5) Les points de fusion des trois cristaux de dibrome Br₂, du lithium Li, et du bromure de lithium LiBr sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

5-a) Indiquer pour chacun de ces trois cristaux la nature des forces dominantes qui assurent la cohésion du cristal et préciser le type de chacun de ces cristaux.

Cristal	Br₂	Li	LiBr
$\theta_{\text{fus}}^{\ominus} (^{\circ}\text{C})$	-7,20	180,50	550,00
La cohésion du cristal est assurée par			
Le cristal est du type			

5-b) Comment justifier la grande différence des valeurs de points de fusion entre Br₂ et LiBr ?

II-Cristallographie :

Le lithium cristallise dans un réseau cubique de masse volumique $\rho = 0,54 \text{ g.cm}^{-3}$.

1) Identifier le mode de réseau, sachant que le paramètre "a" de la maille vaut 350 pm.

2) Donner une description de la maille et de son contenu.

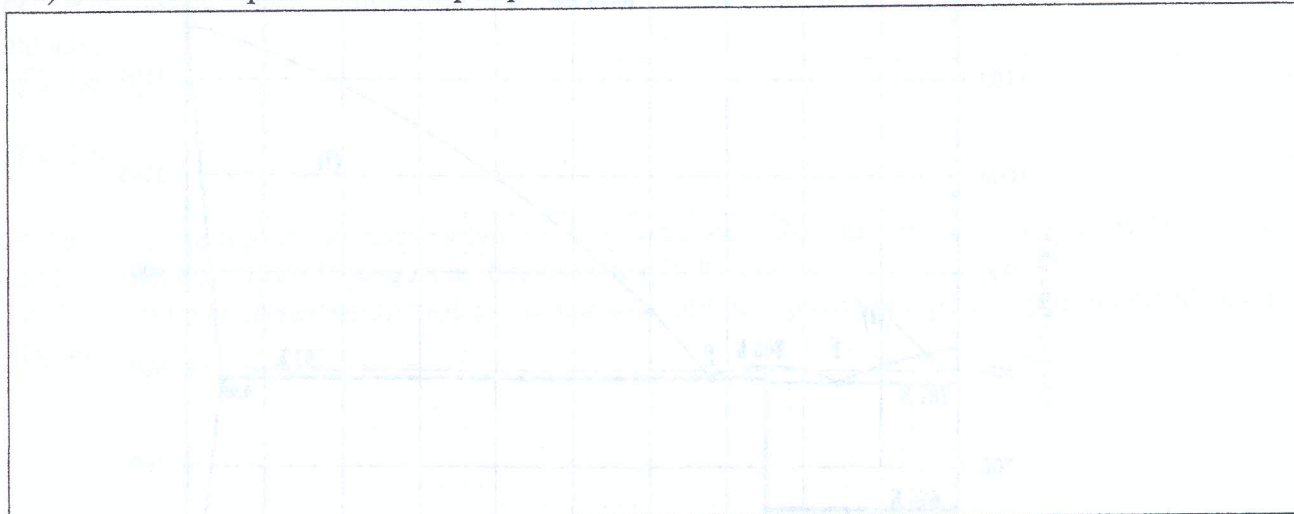
3) Donner l'expression puis calculer la valeur du rayon atomique du lithium.

4) La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde λ égale à $1,54 \text{ \AA}$, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle de diffraction égal à $18,13^\circ$. Déterminer, pour cette réflexion, les indices de Miller de la famille des plans réticulaires diffractant.

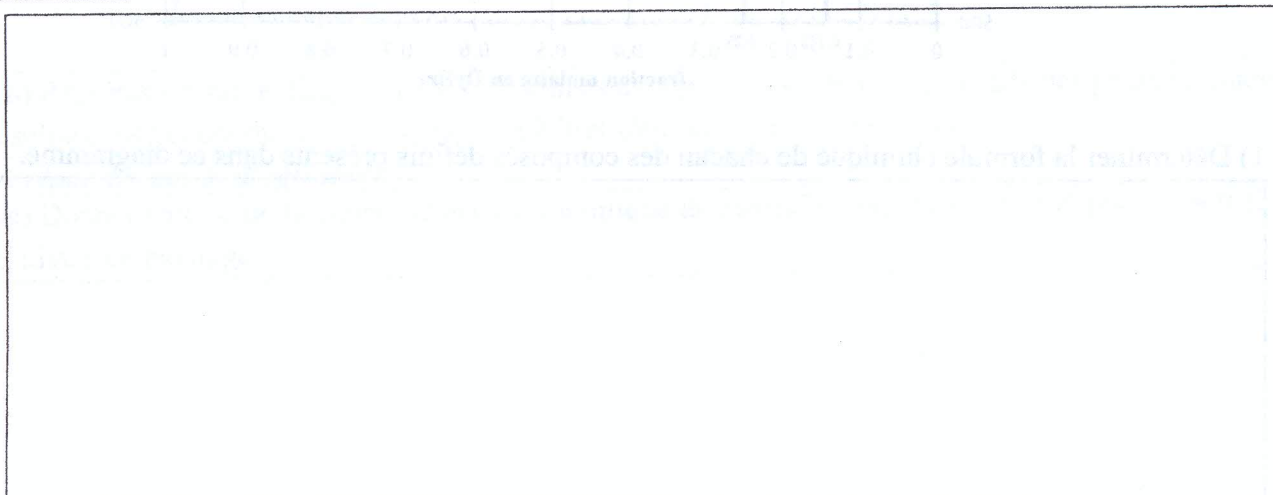
Partie I : Chimie inorganique

5) Le lithium peut se combiner au brome pour donner le bromure de lithium, cristal ionique de type NaCl de paramètre $a = 577 \text{ pm}$.

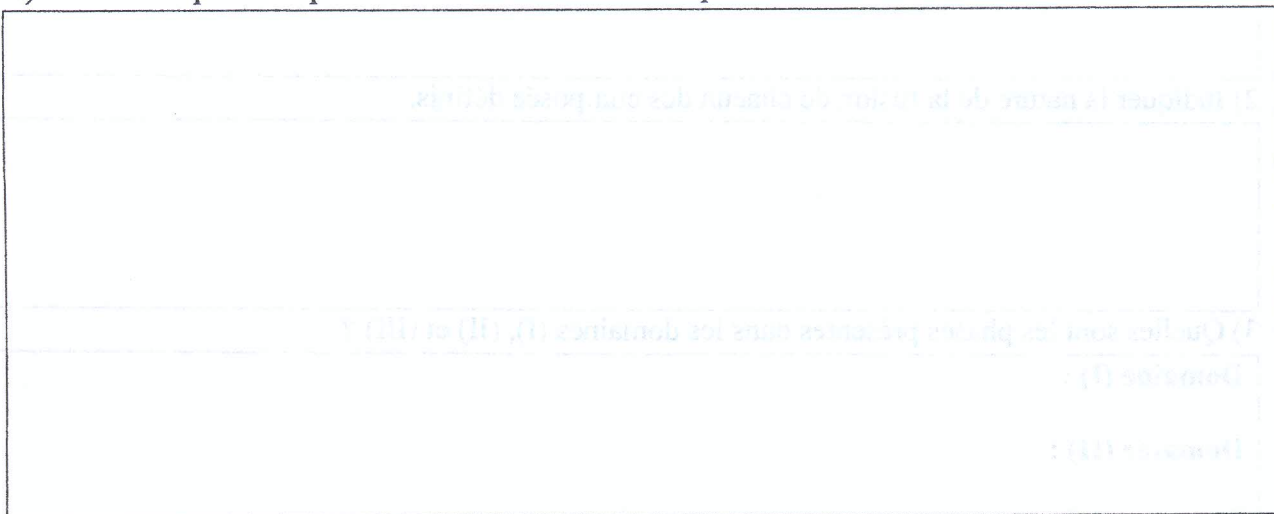
5-a) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



5-b) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des différents ions sur le premier plan réticulaire (002) après l'origine. Distinguer les deux types d'ions par des formes et des couleurs différentes.

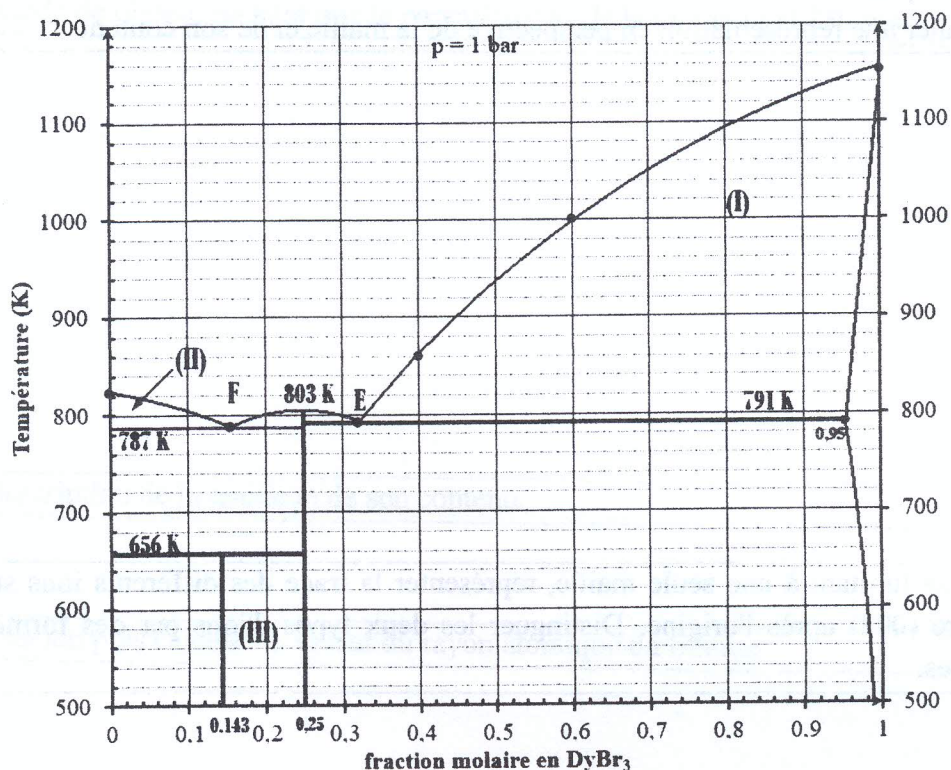


5-c) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du bromure de lithium.



III. Diagramme d'équilibre solide-liquide LiBr-DyBr₃

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide liquide du système LiBr-DyBr₃.



1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés définis présents dans ce diagramme.

2) Indiquer la nature de la fusion de chacun des composés définis.

3) Quelles sont les phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III) ?

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Domaine (III) :

4) Quelle est la solubilité de LiBr dans DyBr₃ à la température 600 K ?

5) Donner pour chacun des températures suivantes, la nature de la transformation et l'équation correspondante.

T = 787 K :

T = 791 K :

6) On part d'un mélange liquide de masse totale 1000 g, contenant 126 g de LiBr et 874 g de DyBr₃, qu'on refroidit de la température 1100 K jusqu'à la température 600 K.

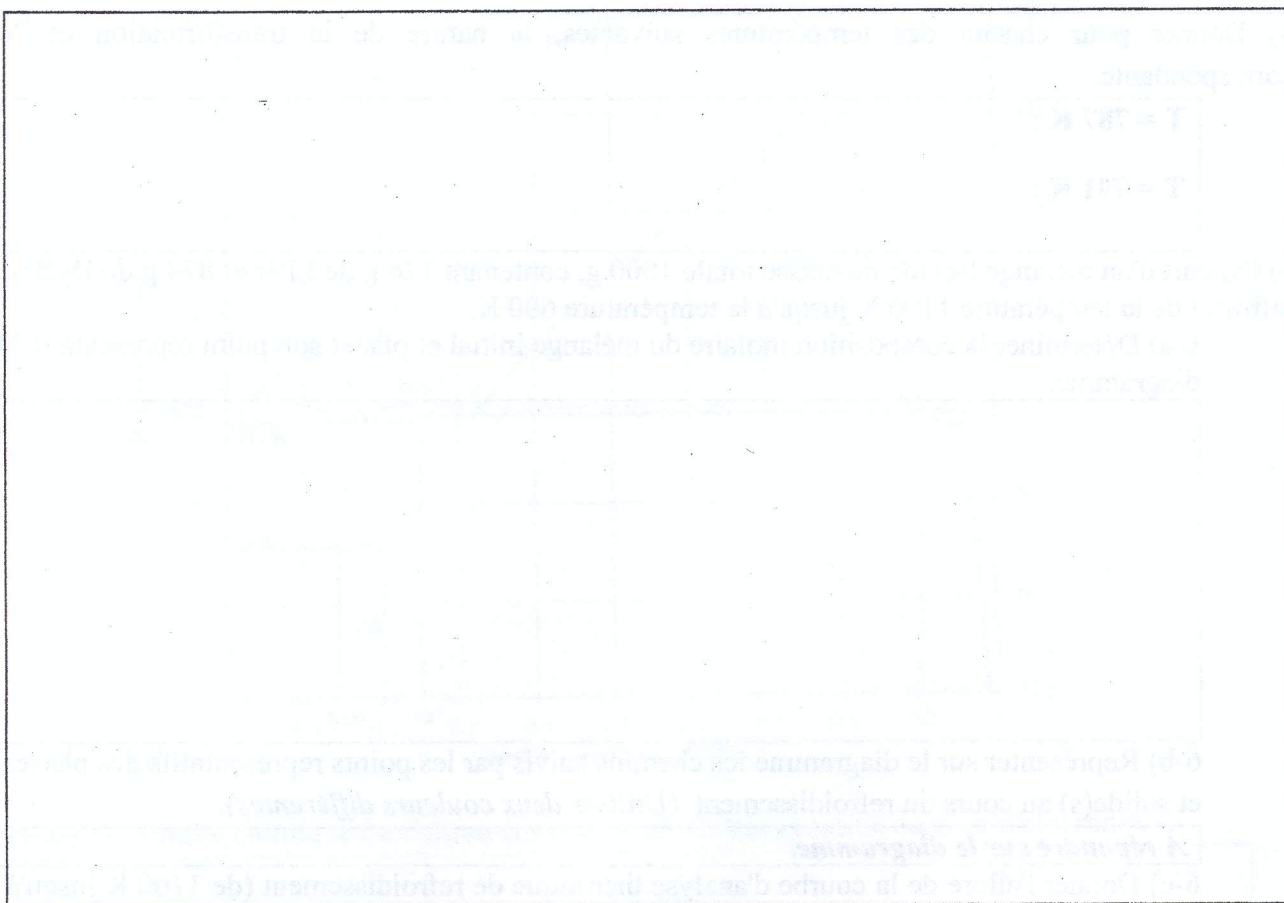
6-a) Déterminer la composition molaire du mélange initial et placer son point représentatif M₁ sur le diagramme.

6-b) Représenter sur le diagramme les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et solide(s) au cours du refroidissement. (*Utiliser deux couleurs différentes*).

À répondre sur le diagramme.

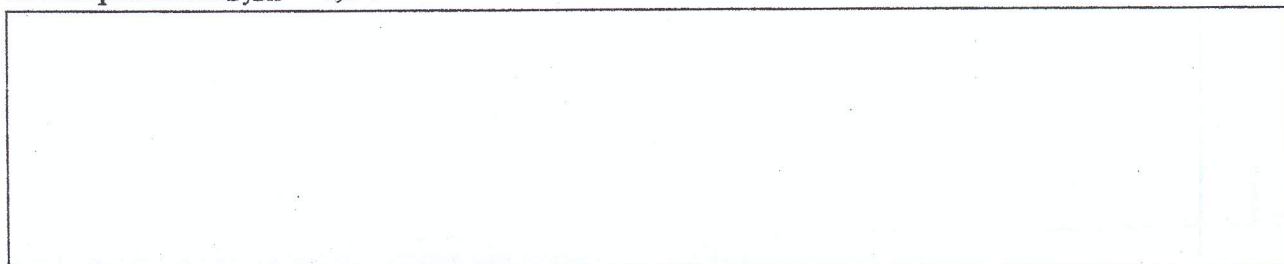
6-c) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement (de 1100 K jusqu'à 600 K) relative à ce mélange.

6-d) Calculer la quantité de matière en mol des différents composés dans chaque phase à la température 600 K.

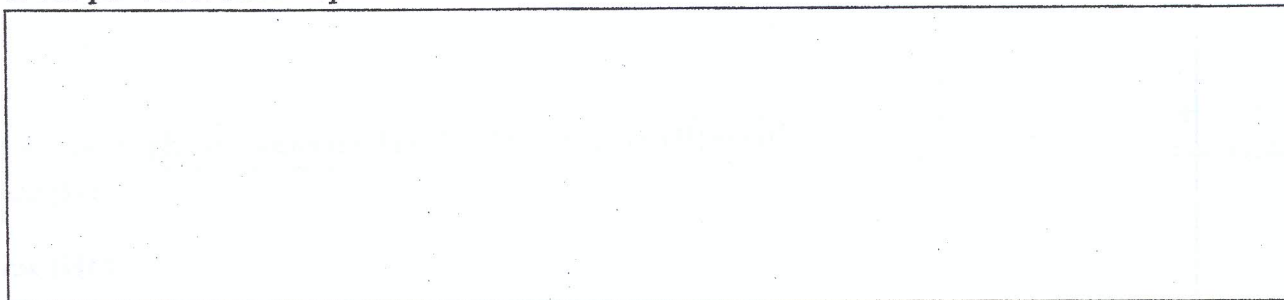


7)

7-a) Comment peut-on procéder pour obtenir du LiBr solide pur à 700K, à partir du mélange solide de composition $x_{\text{DyBr}_3} = 0,1$?



7-b) À quelle température doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de LiBr solide pur ? Justifier la réponse.



IV. Électrochimie

L'hydroxyde de dysprosium $\text{Dy}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ est très peu soluble dans l'eau.

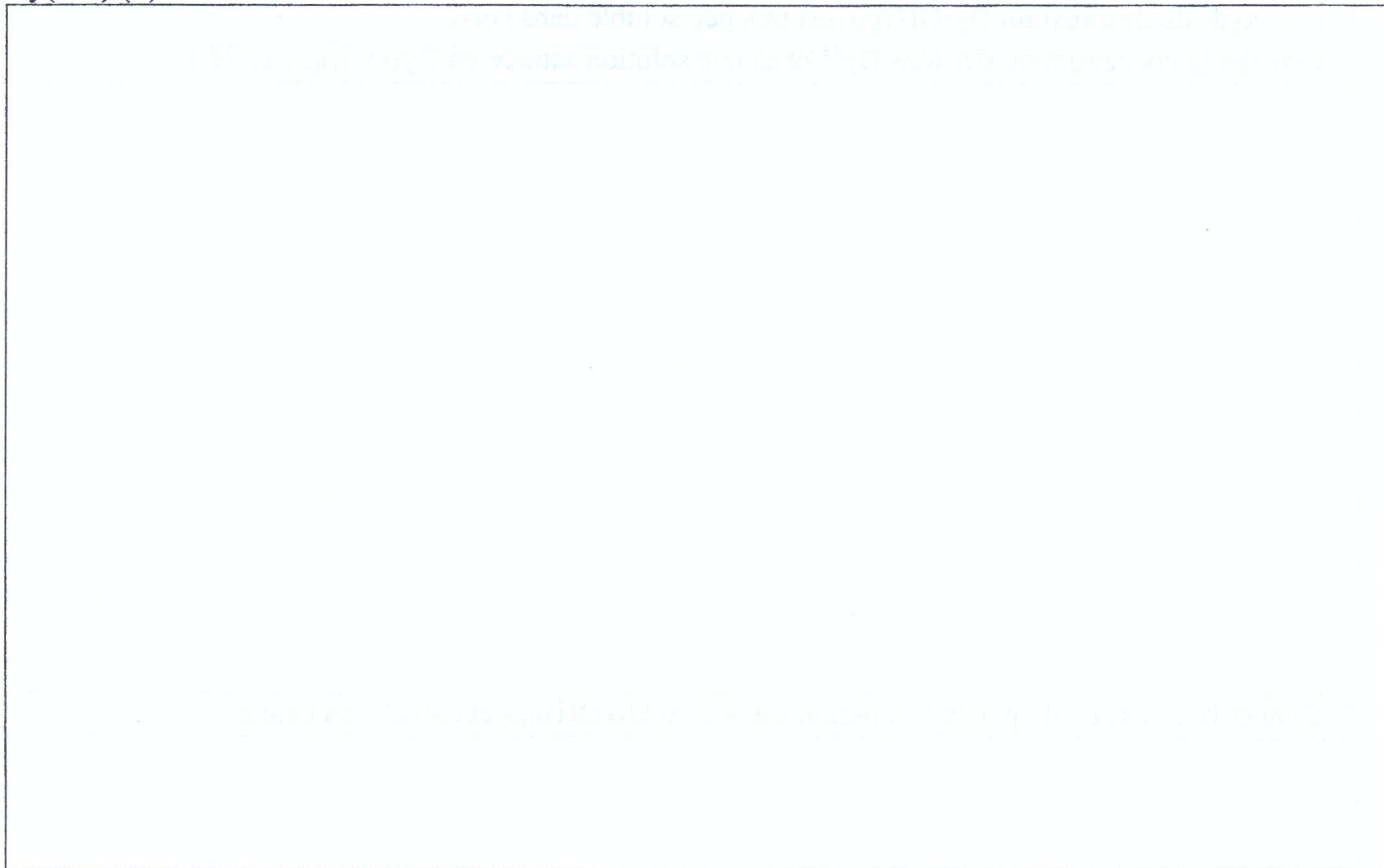
1) Calculer la concentration des ions Dy^{3+} dans une solution saturée en $\text{Dy}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ à 298 K.

2) Donner l'expression du pH de la solution saturée en $\text{Dy}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$ et calculer sa valeur.

3) Peut-on préparer une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Dy^{3+} à $\text{pH} = 4$?

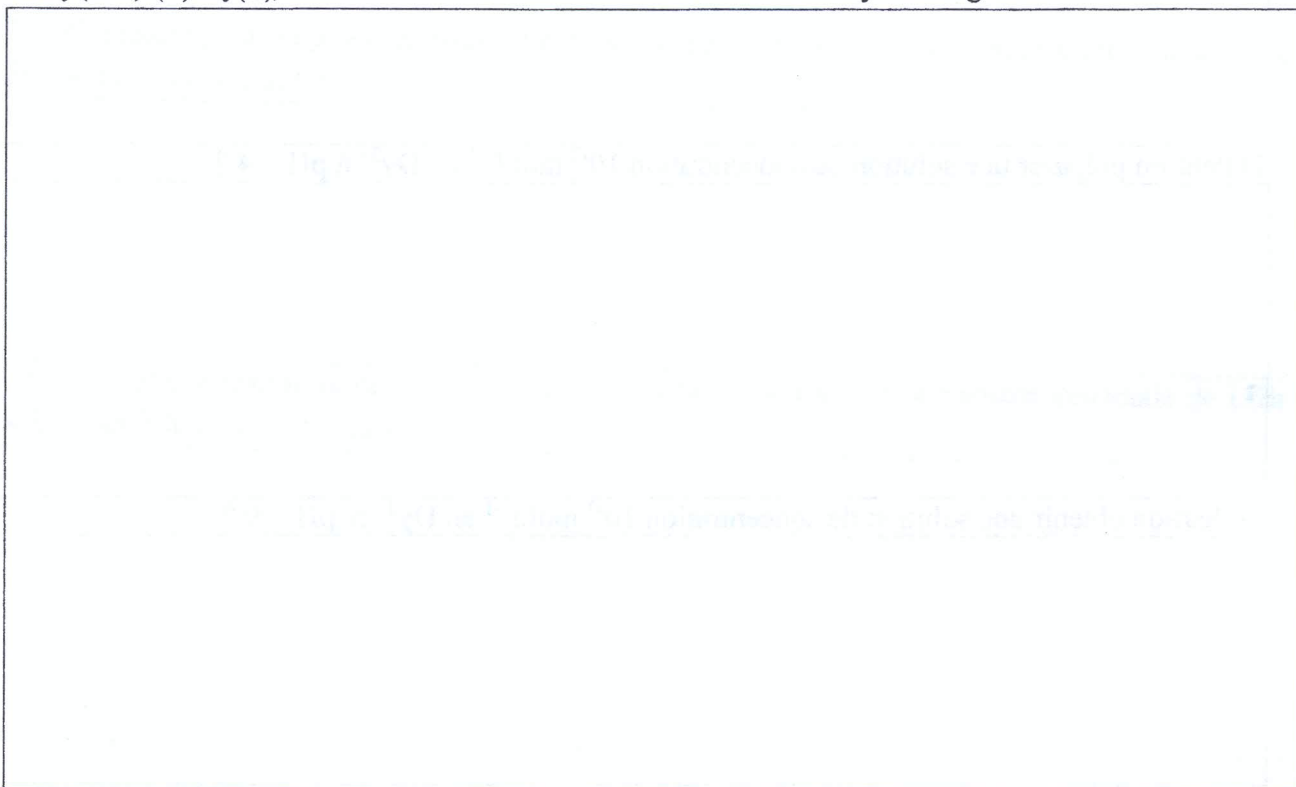
4) Peut-on obtenir une solution de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en Dy^{3+} à $\text{pH} = 9$?

5) Représenter sur un axe de pH le domaine de précipitation des ions Dy^{3+} de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ en $\text{Dy(OH)}_{3(\text{sd})}$.

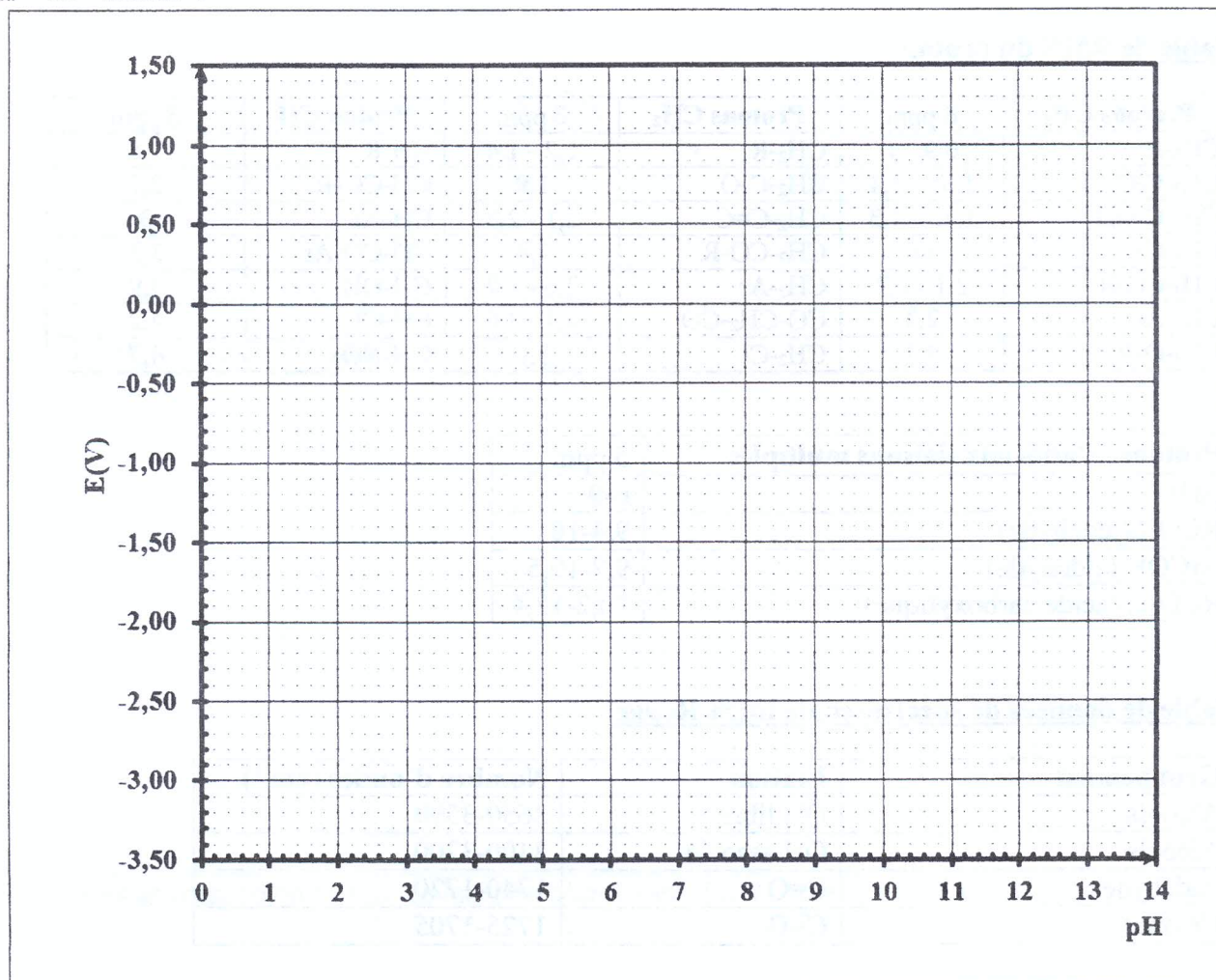


6) **Diagramme E-pH du dysprosium**

6-a) Donner les expressions numériques des potentiels redox relatifs aux couples redox $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}_{(\text{sd})}$ et $\text{Dy(OH)}_{3(\text{sd})}/\text{Dy}_{(\text{sd})}$, dans le cas où la concentration molaire en Dy^{3+} est égale à $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



6-b) Tracer le diagramme E-pH du dysprosium pour la concentration de tracé $C_{\text{tra}} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



6-c) Indiquer sur le diagramme les formes prédominantes dans les différents domaines.

Répondre sur le diagramme

6-d) Préciser les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion du dysprosium.

Répondre sur le diagramme

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

Données relatives aux trois problèmes :

Table de RMN du proton

Protons CH ₃	δ ppm	Protons CH ₂	δ ppm	Proton CH	δ ppm
CH ₃ -R	0,9 - 1	CH ₂ -R	1,2 - 1,4	CH-R	1,5
CH ₃ -C-C=O	1,05 - 1,1	CH ₂ -C-O	1,9	CH-CO-R	2,7
CH ₃ -C-OH	1,15 - 1,3	CH ₂ -C=C	2,1 - 2,3	CH-Ar	3
CH ₃ -C=C	1,6	CH ₂ -CO-R	2,4	CH-CO-Ar	3,3
CH ₃ -CO-R	2,1 - 2,2	CH ₂ -Ar	2,6 - 2,7	CH-OH	3,9
CH ₃ -Ar	2,3	CO-CH ₂ -CO	3,4 - 3,6	CH-Cl	4,2
CH ₃ -O-R	3,3	CH ₂ -Cl	3,6	CH-NO ₂	4,7

Protons relatifs aux liaisons multiples	δ ppm
ArH	6-9
RCOH (aldéhyde)	9,4-10
ArCOH (aldéhyde)	9,7-10,5
RCO ₂ H (acide carboxylique)	10,2-12,4

Table de données de spectroscopie Infra-Rouge

Groupe	Liaison	Nombre d'ondes (cm ⁻¹)
Alcools	OH libre	3650-3590
Alcools	OH associé	3400-3200
Aldéhydes	C=O	1740-1720
Cétones	C=O	1725-1705

Remarque :

- 1- Dans tout le sujet la notation Ph correspond au groupe phényle :

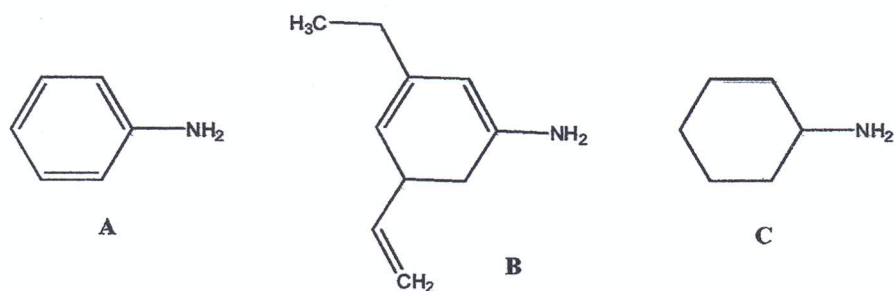


- 2- Les numéros atomiques : H (Z=1), C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8), Br (Z=35).

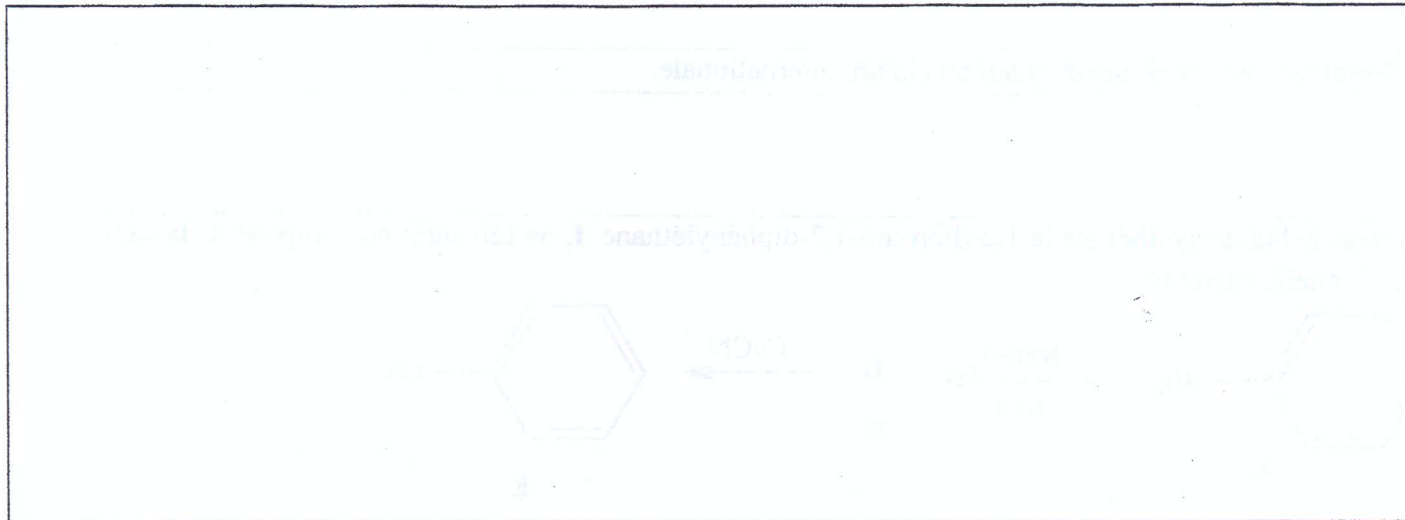
Lire entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.

Problème 1

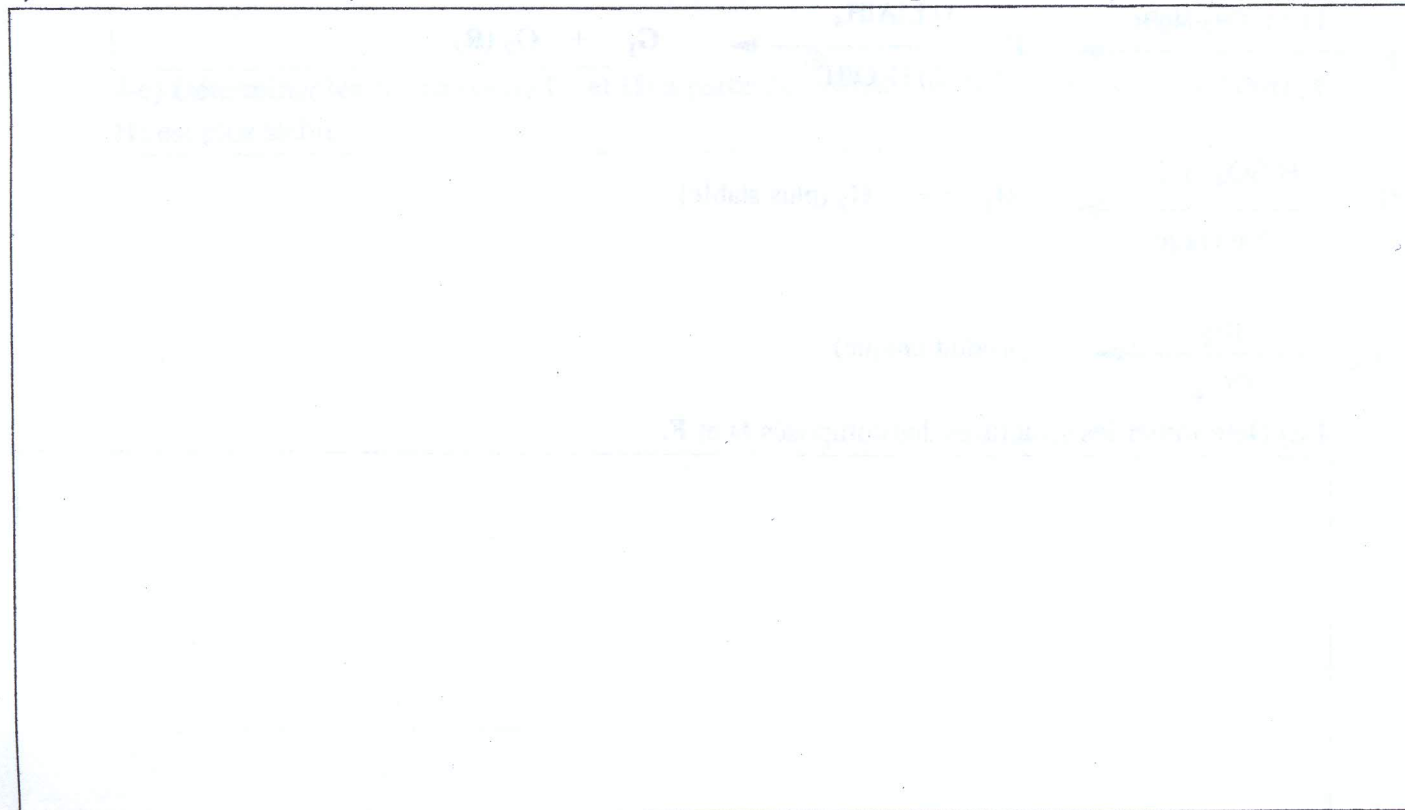
On considère les trois amines suivantes :



1) Déterminer les formes limites mésomères de B.

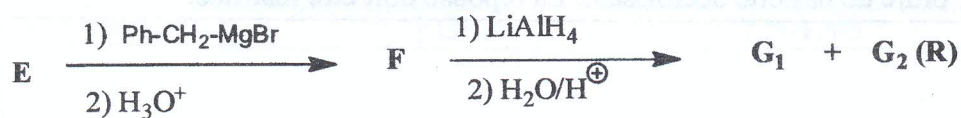
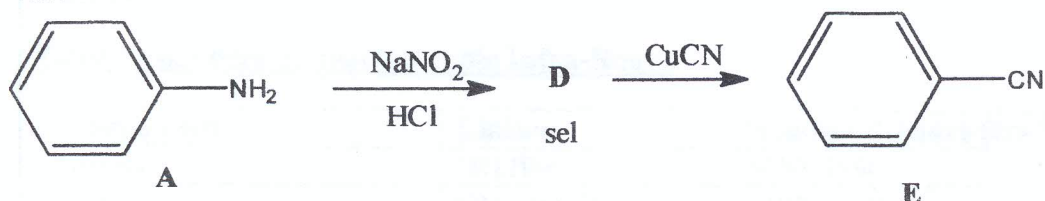


2) Classer ces trois amines, selon l'ordre de basicité décroissant. La réponse doit être justifiée.



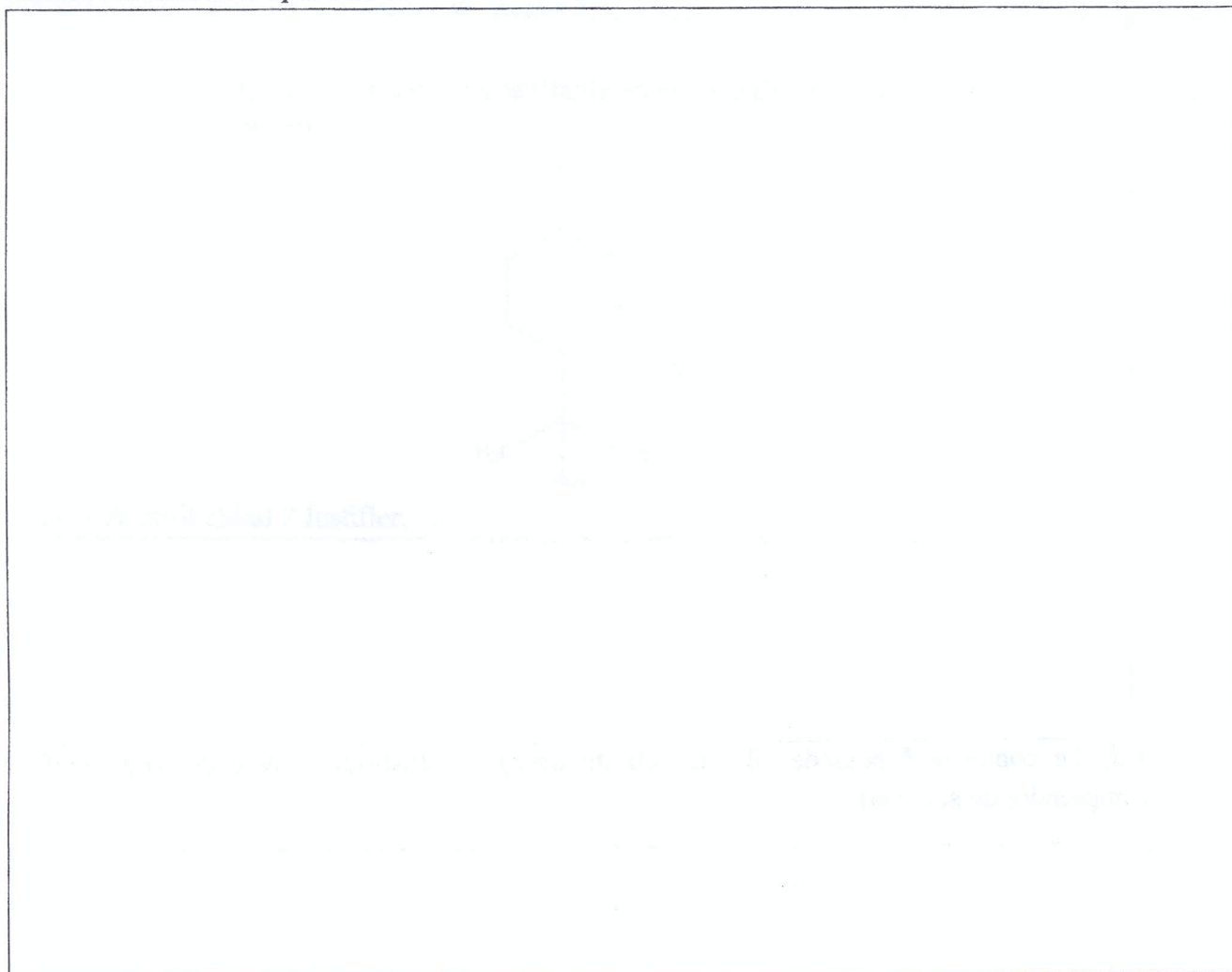
3) Nommer l'amine **B**, selon la nomenclature internationale.

4) Dans le but de synthétiser le 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane **I**, on fait subir au composé **A**, la suite réactionnelle suivante :

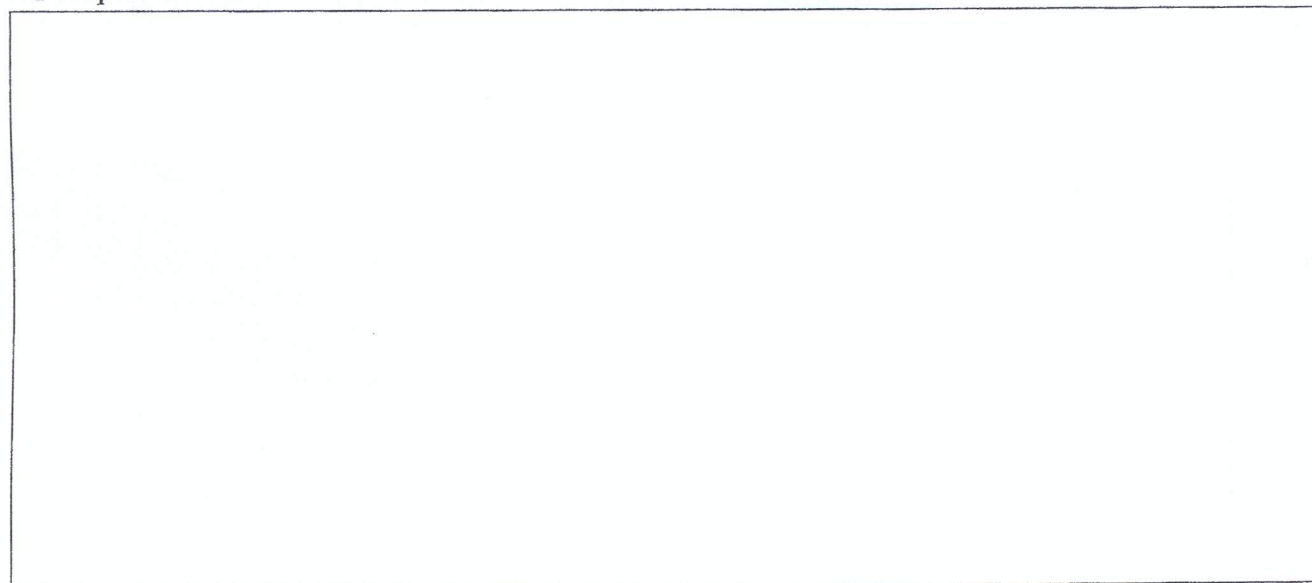


4-a) Déterminer les structures des composés **D** et **F**.

4-b) Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique du composé **G₁** ? Justifier et en déduire les structures spatiales de CRAM de **G₁** et **G₂**.



4-c) Déterminer les structures de **H₁** et **H₂** à partir du mécanisme de la réaction et expliquer pourquoi **H₂** est plus stable.

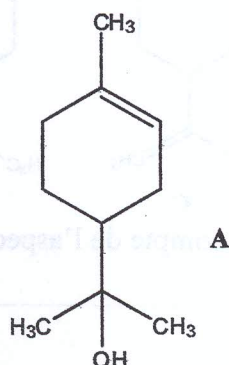


4-d) Le composé **I** possède-t-il une activité optique ? Justifier la réponse. (La justification doit comprendre un schéma).

Problème 2

Les terpinéols sont des structures extraites des huiles essentielles de plusieurs plantes, comme les pins, la lavande, etc...

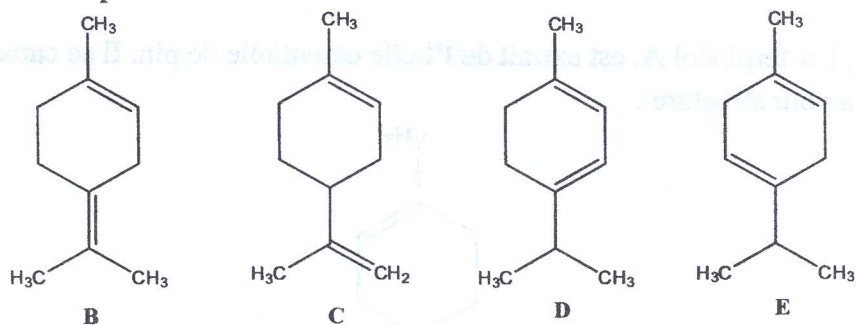
L'un des terpinéols, l' α -terpinéol A, est extrait de l'huile essentielle de pin. Il se caractérise par une odeur agréable de lilas et a pour structure :



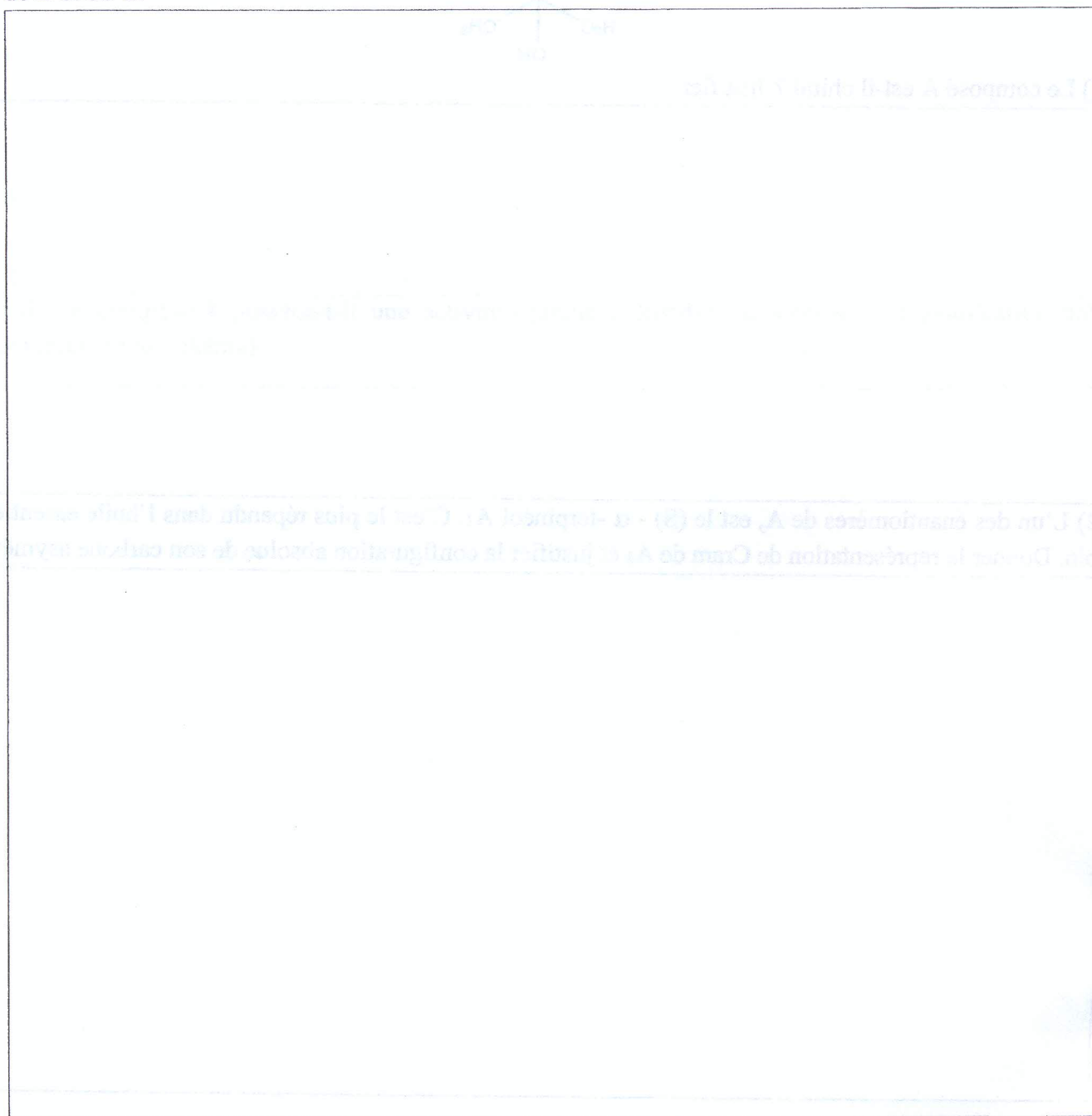
1) Le composé A est-il chiral ? Justifier.

2) L'un des énantiomères de A, est le (S) - α -terpinéol A1. C'est le plus répandu dans l'huile essentielle de pin. Donner la représentation de Cram de A1 et justifier la configuration absolue de son carbone asymétrique.

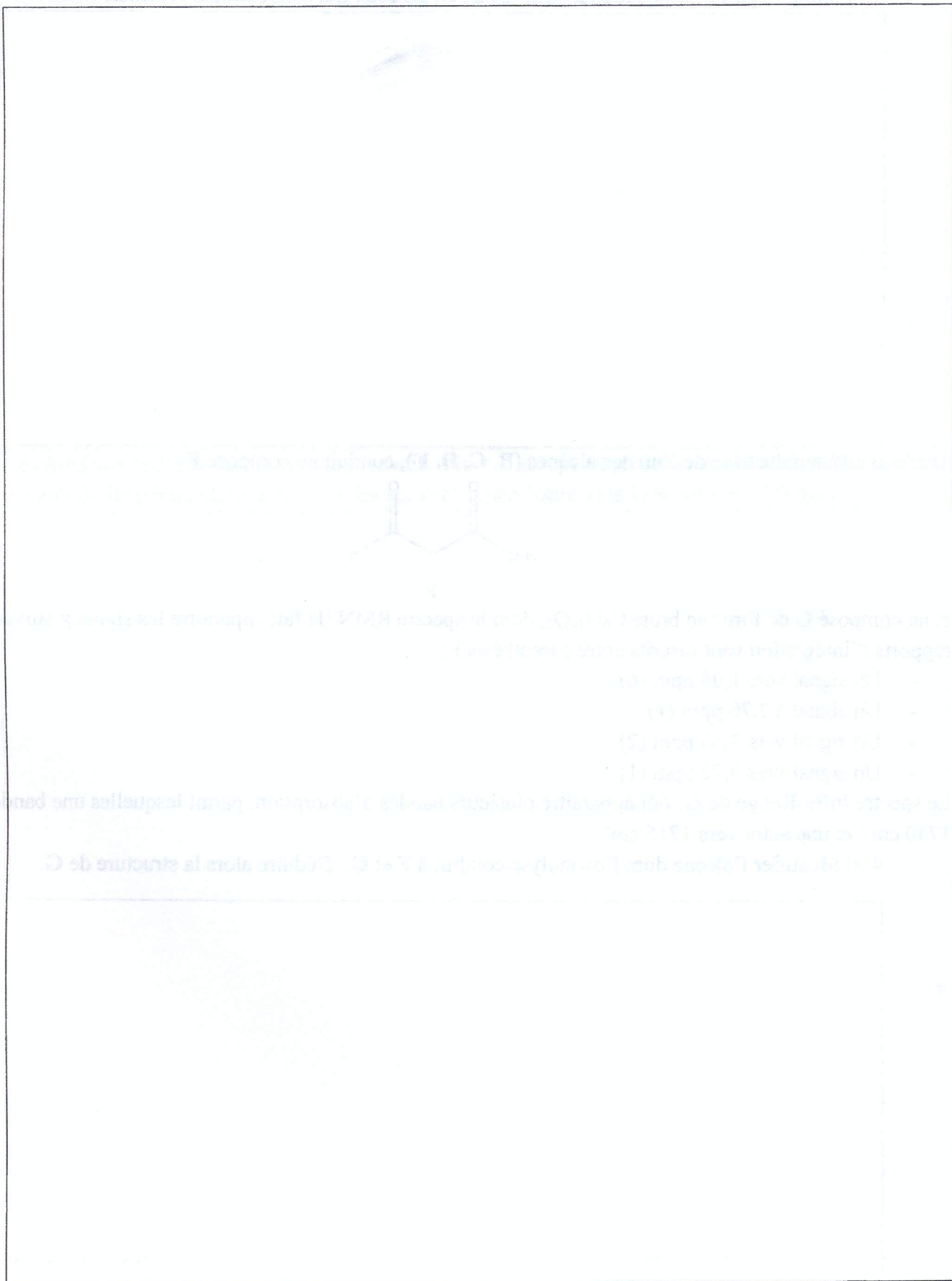
3) Expérimentalement, la déshydratation en milieu acide et à chaud, de l' α -terpinéol A, conduit à plusieurs alcènes dont principalement les quatre suivants :



3-a) Proposer un mécanisme (sans tenir compte de l'aspect stéréochimique), expliquant l'obtention de B et de C.

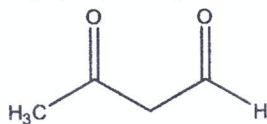


3-b) Proposer un mécanisme expliquant la formation de D et E.



3-c) Indiquer parmi ces quatre alcènes (**B, C, D, E**) ceux qui sont chiraux. Justifier.

4) L'ozonolyse réductrice de l'un des alcènes (**B, C, D, E**), conduit au composé **F**



F

et au composé **G** de formule brute $C_6H_{10}O_2$, dont le spectre RMN 1H fait apparaître les signaux suivants (les rapports d'intégration sont inscrits entre parenthèses) :

- Un signal vers 1,06 ppm (6)
- Un signal à 2,70 ppm (1)
- Un signal vers 3,56 ppm (2)
- Un signal vers 9,72 ppm (1)

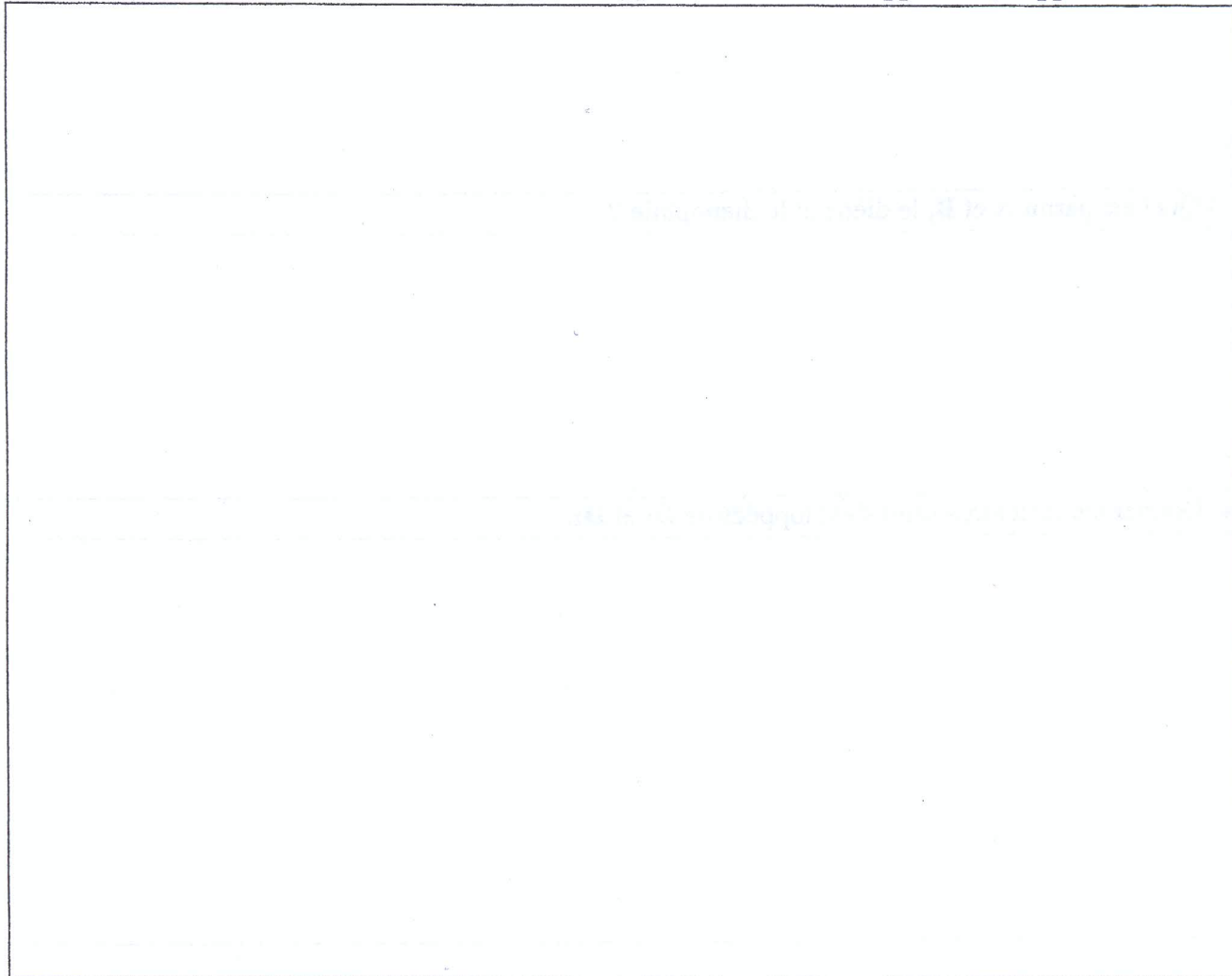
Le spectre Infra-Rouge de **G**, fait apparaître plusieurs bandes d'absorption, parmi lesquelles une bande vers 1730 cm^{-1} et une autre vers 1715 cm^{-1}

4-a) Identifier l'alcène dont l'ozonolyse conduit à **F** et **G**. Déduire alors la structure de **G**.

4-b) Indiquer à quoi correspondent les deux bandes d'absorption du spectre Infra-Rouge.

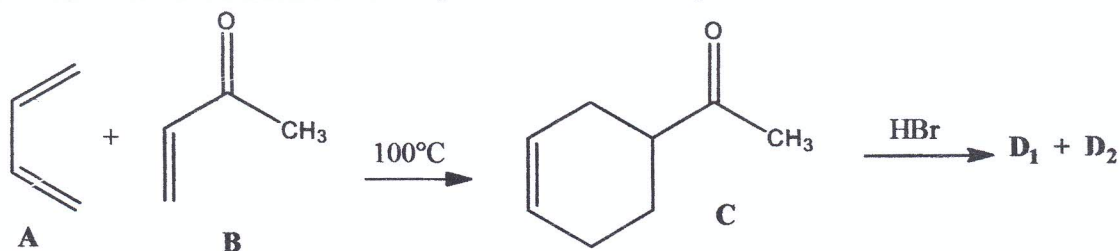


4-c) Attribuer le déplacement chimique relatif à chaque groupe de protons de la molécule G et indiquer la multiplicité (singulet, doublet,...) des signaux apparaissant vers 1,06 ppm et 2,70 ppm.



Problème 3

On considère la suite réactionnelle suivante qui conduit aux composés **D₁** et **D₂** :



1) Quel est nom de la réaction aboutissant à **C** ?

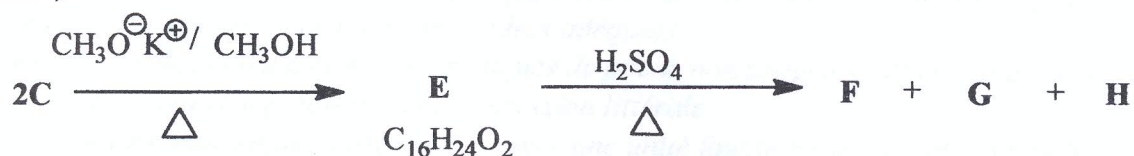
2) Proposer un mécanisme correspondant à la formation de **C**.

3) Quel est parmi **A** et **B**, le diène et le diénophile ?

4) Donner les structures semi-développées de **D₁** et **D₂**.

Partie II : Chimie Organique

5) La condensation de deux moles de **C** en milieu basique et à chaud, conduit au composé **E** qui se déshydrate facilement en milieu acide pour conduire à **F** (cétone α,β -insaturée), **G** et **H** (produit minoritaire) :



Déterminer les formules semi développées de **E**, **F**, **G** et **H** à partir des mécanismes de leurs formations, sachant que **F**, **G** et **H** ont la même formule brute.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE