

Instructions

- Cette épreuve comporte 11 pages + 1 page vide.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

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

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

Session Juin 2019

Page 1 sur 12

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.

Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- 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.
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- ECS : électrode au calomel saturé.

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 : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomique (en g.mol^{-1}) de : Pb : 207,19 ; Te : 127,60.
- Enthalpies molaires standard de fusion supposées indépendantes de la température.
 - de Te solide : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Te}, \text{sd}) = 17,38 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 - de Pb solide : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Pb}, \text{sd}) = 4,77 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire standard de vaporisation de Pb liquide : $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{Pb}, \text{liq}) = 179,50 \text{ kJ.mol}^{-1}$
- L'enthalpie libre standard de formation de Te solide : $\Delta_f G_m^\ominus (\text{Te}, \text{sd}) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$ supposée indépendante de la température.

À 298K,

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Les pK_a de H_2Te et HTe^- ont pour valeurs, respectivement : 2,64 et 11,00.
- Potentiels redox standard (à $\text{pH} = 0$) :

Couple	$\text{Te}_{(\text{sd})} / \text{Te}_2^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-} / \text{Te}^{2-}$	$\text{Te}_2^{2-} / \text{H}_2\text{Te}$	$\text{Te}_2^{2-} / \text{HTe}^-$	$\text{H}_2\text{O} / \text{H}_{2(\text{g})}$
$E^\ominus (\text{V} / \text{ESH})$	-0,840	-1,445	-0,640	-0,800	0

- $\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

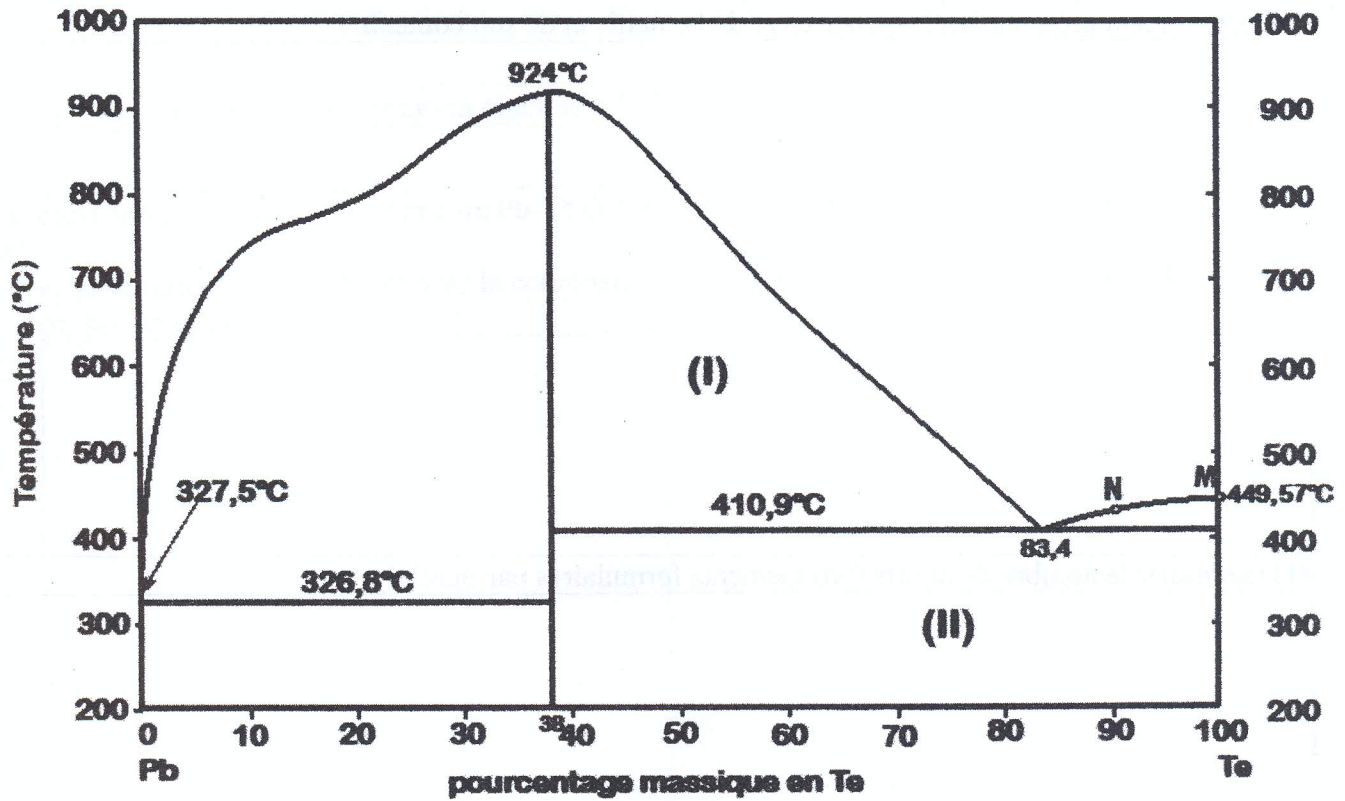
Conversion :

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

La recherche autour du tellure a souvent été freinée par l'odeur caractéristique d'ail pourri que possède cet élément. Malgré cela, les applications du tellure ne manquent pas. Sous forme de suboxyde, le tellure est utilisé dans le revêtement des DVD et autres disques réinscriptibles. Des couches minces des panneaux photovoltaïques sont composées de tellure de cadmium. Sa capacité à transformer la chaleur en électricité, quand il est sous forme de tellure de bismuth, est employée dans les systèmes de réfrigération portables.

Étude du système Pb-Te

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases solide-liquide du système Pb-Te sous la pression de 1 bar. On suppose que les mélanges sont idéaux.



Questions préliminaires

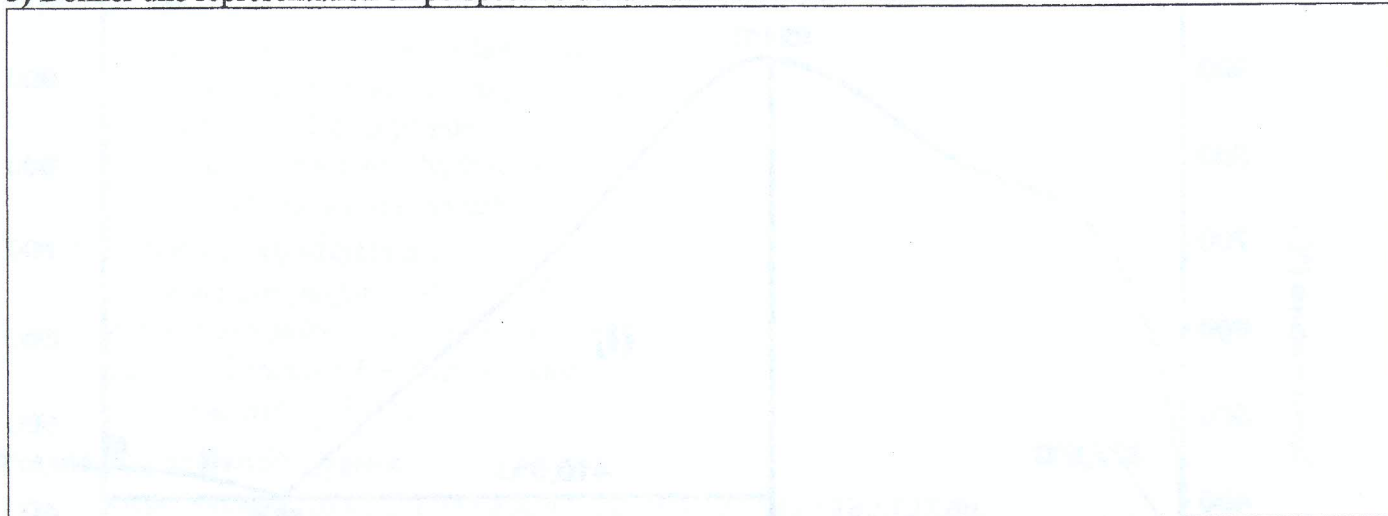
1) Que peut-on dire de la solubilité du tellure dans le plomb à l'état solide ?

2) Déterminer la formule du composé défini à $\%w_{Te} = 38\%$ et préciser la nature de sa fusion.

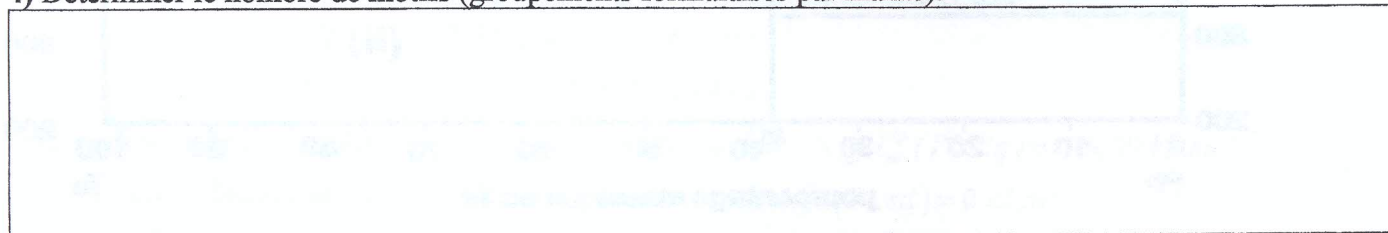
Cristallographie

L'étude cristallographique du composé défini de la question précédente, montre qu'il cristallise dans le système cubique avec un paramètre $a = 646,1 \text{ pm}$. Les atomes de tellure sont situés aux sommets et aux centres des faces de la maille alors que les atomes de plomb occupent les positions de coordonnées réduites suivantes : $(1/2, 0, 0)$; $(0, 0, 1/2)$; $(0, 1/2, 0)$ et $(1/2, 1/2, 1/2)$

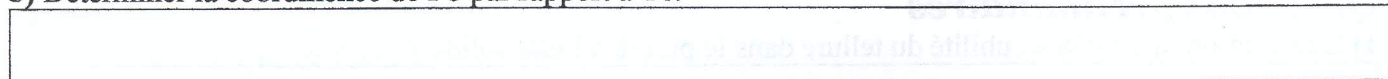
3) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



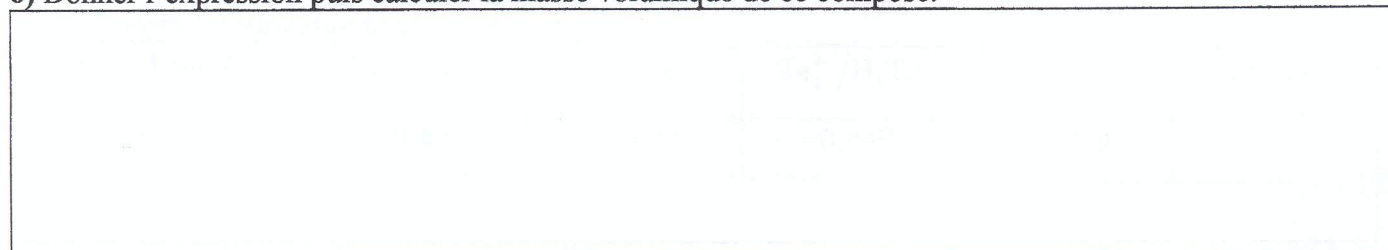
4) Déterminer le nombre de motifs (groupements formulaires par maille).



5) Déterminer la coordinence de Pb par rapport à Te.

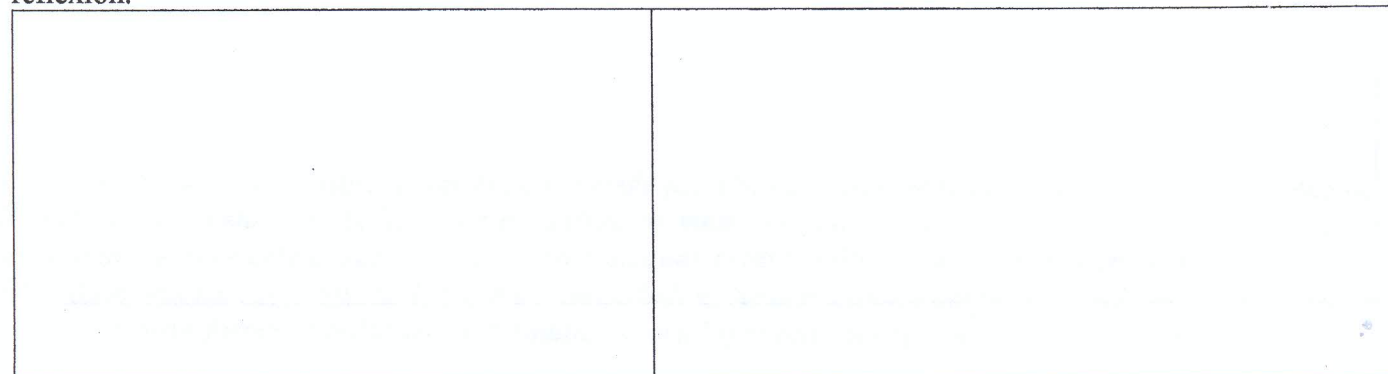


6) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce composé.



La diffraction d'un rayonnement X , de longueur d'onde $\lambda = 154 \text{ pm}$, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle entre le faisceau incident et le faisceau réfléchi égal à $23,8^\circ$.

7) Déterminer les indices de Miller de la famille de plans réticulaires diffractant correspondant à cette réflexion.



Étude des caractéristiques du diagramme binaire

8) Préciser la nature des phases présentes dans les domaines numérotés (I) et (II).

Domaine (I) :

Domaine (II) :

9) Qu'appelle-t-on le point correspondant au pourcentage pondérale 83,4% en Te ?

10) Écrire l'équation de la transformation obtenue à 410,9°C.

11) On chauffe 5 mol d'un mélange binaire Pb-Te de fraction massique en Te, $w_{\text{Te}} = 0,6$ jusqu'à la température 300°C.

a) Déterminer à cette température la composition et la quantité de matière en mol de chacune des phases présentes.

--	--

b) Déduire le nombre de mole de Te dans chacune des phases.

--

c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique relative au refroidissement de ce mélange de la température 800°C jusqu'à 300°C en indiquant les phénomènes observés.

--

Étude des équilibres solide-liquide

12) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de Te au point M sur le diagramme ?

a) Établir en ce point, l'expression donnant l'entropie molaire de fusion en fonction de la température.

b) Calculer sa valeur.

13) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de Te au point N de coordonnée (90,432) sur le diagramme ?

a) Dédire de la relation précédente, l'expression donnant la fraction molaire de Te en phase liquide en équilibre avec le solide.

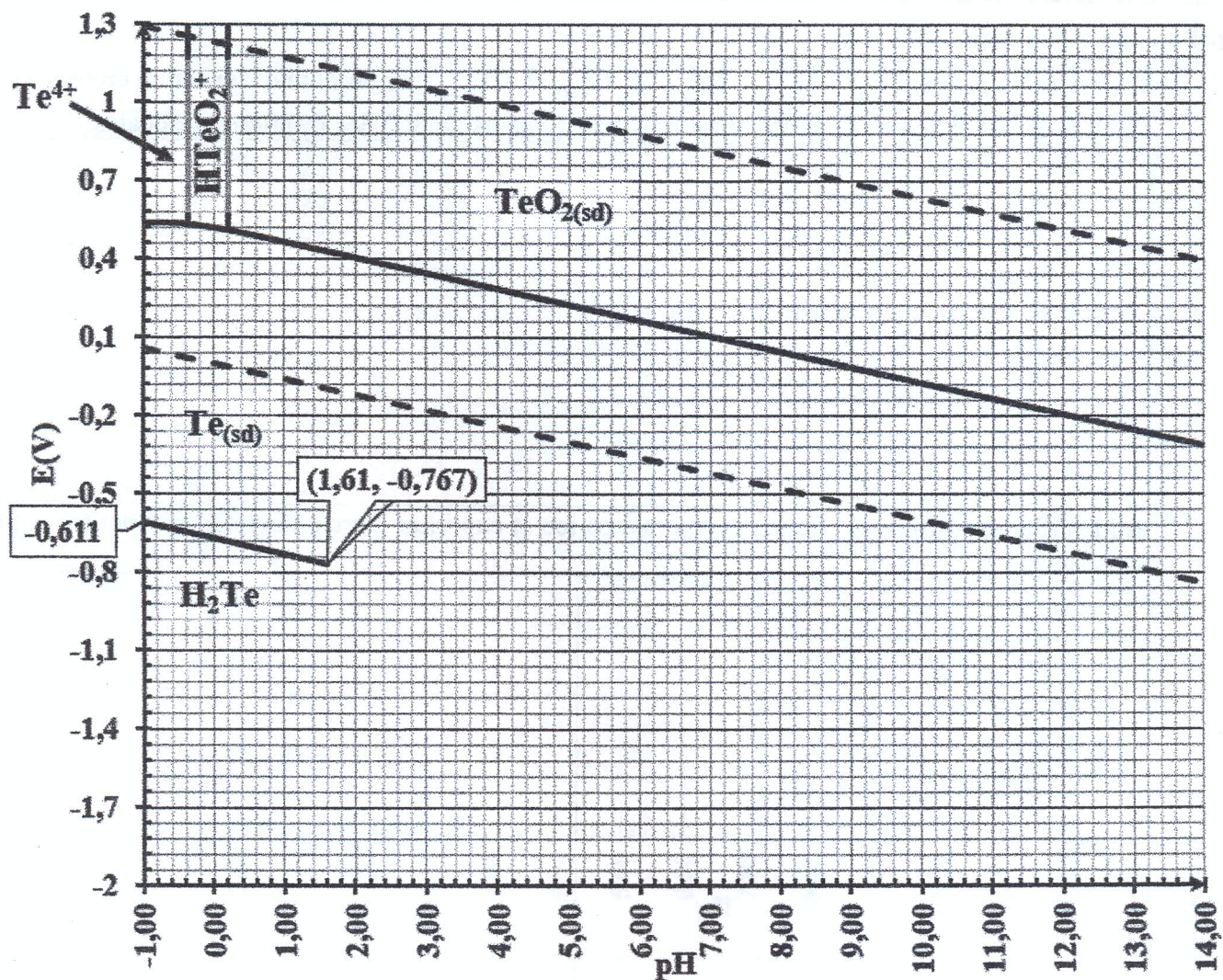
b) Déterminer alors la valeur du potentiel chimique standard de $\text{Te}_{(\text{liq})}$ à 432°C.

Diagramme de Pourbaix

On se propose de compléter la construction du diagramme potentiel-pH simplifié du tellure pour une concentration totale en atomes de tellure dissous $C_{\text{tra}} = 5,25 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les entités considérées sont : $\text{Te}_{(\text{sd})}$, $\text{TeO}_{2(\text{sd})}$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{4+}$, $\text{HTeO}_{2(\text{aq})}^{+}$, $\text{Te}_{2(\text{aq})}^{2-}$, $\text{Te}_{(\text{aq})}^{2-}$, $\text{H}_2\text{Te}_{(\text{aq})}$ et $\text{HTe}_{(\text{aq})}^{-}$

Sur les droites frontières entre les entités dissoutes, la convention choisie est l'égalité des concentrations en élément tellure.



I- Pour les valeurs de $pH \leq 1,61$

1) Donner l'équation de la frontière E_1 séparant les espèces $Te_{(sd)}$ et $H_2Te_{(aq)}$.

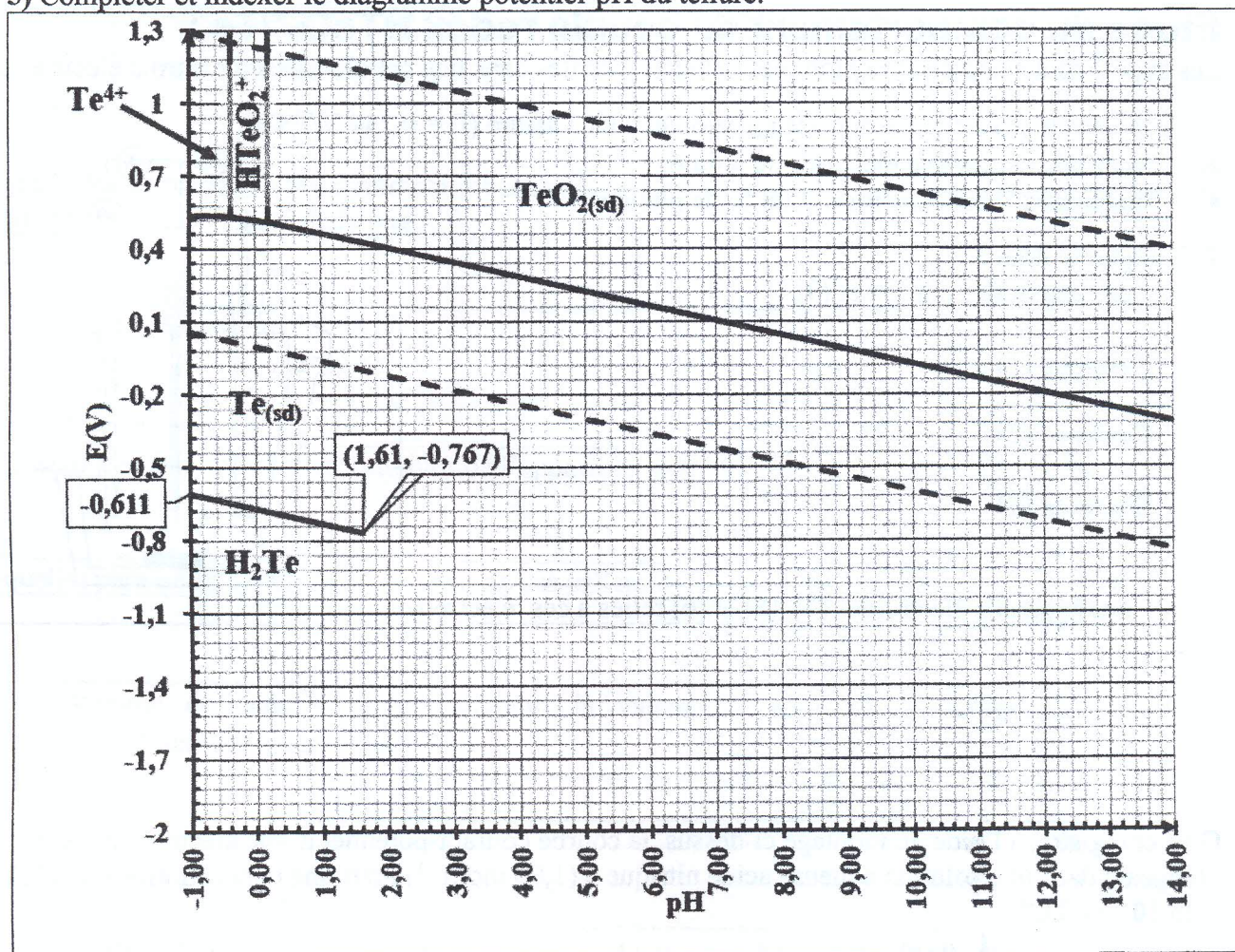
2) Déterminer la valeur du potentiel standard d'électrode $E_1^\ominus$ du couple $(Te_{(sd)}/H_2Te_{(aq)})$.

II- Pour les valeurs de $pH \geq 1,61$

3) Classer les entités $Te_{(sd)}$, $Te_{2(aq)}^{2-}$, $Te_{(aq)}^{2-}$, $H_2Te_{(aq)}$ et $HTe_{(aq)}^-$ par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et donner les différentes positions (valeurs de pH) des frontières verticales.

4) Identifier les différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels en fonction de pH si nécessaire.

5) Compléter et indexer le diagramme potentiel-pH du tellure.



6) Discuter la stabilité de l'ion Te_2^{2-} en solution aqueuse désaérée et écrire les équations-bilans des réactions correspondantes.

Blank area for writing the answer to question 6.

Étude du comportement du couple redox $\text{HTeO}_2^+/\text{Te}$:

Les expérimentations électrochimiques ont été conduites dans une cellule classique à trois électrodes :

- L'électrode (1) est une électrode au calomel à KCl saturé ($E = 0,244 \text{ V/ESH}$).
- L'électrode (2) est une électrode de tellure.
- L'électrode (3) est constituée d'un fil de platine.

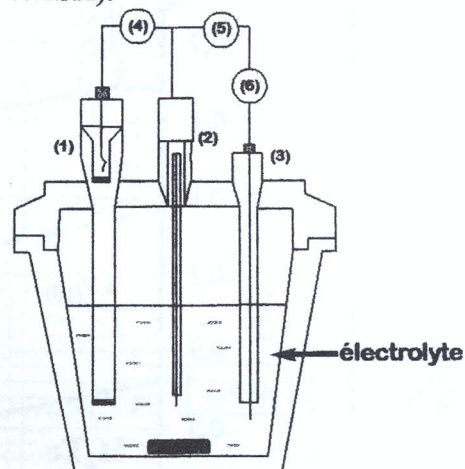
7) Indiquer le nom :

- des électrodes (1), (2) et (3).

Électrode (1) :

Électrode (2) :

Électrode (3) :



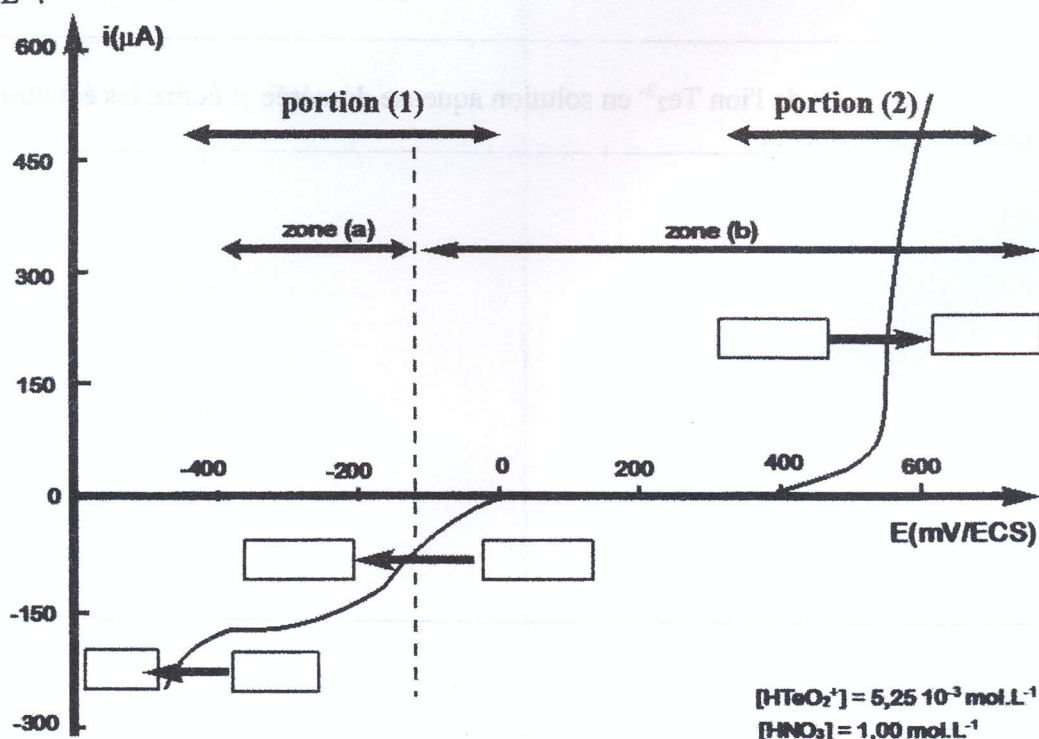
- des appareils électriques (4), (5) et (6) reliés à ces électrodes.

(4) :

(5) :

(6) :

On a enregistré, à l'aide du montage ci-dessus, la courbe courant-potential d'une électrode de tellure plongeant dans une solution aqueuse acide nitrique à $(1,00 \text{ mol.L}^{-1})$ pour une concentration en HTeO_2^+ de $5,25 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.



8) Indiquer pour chaque zone de la courbe le phénomène cinétiquement limitant.

Zone (a) :

Zone (b) :

9) Indiquer pour chaque portion de la courbe, le nom de la demi-réaction prépondérante.

Portion (1) :

Portion (2) :

10) Identifier les demi-réactions électrochimiques mises en jeu et placer les entités électroactives dans leurs cases convenables sur la figure de la page 10.

11) Quels sont les phénomènes responsables de l'apparition des paliers (plateaux) sur une courbe i-E ?

12) De quel(s) paramètre(s) dépend la hauteur de ces paliers ?

13) Est-il possible de déduire **graphiquement** la valeur du potentiel d'équilibre à courant nul $E_{i=0}(H\text{TeO}_2^+/Te)$? Justifier la réponse.

14) Prévoir la valeur du potentiel $(E_{i=0}(H\text{TeO}_2^+/Te))_{mes}$ obtenue expérimentalement sachant que le potentiel standard d'électrode du couple $H\text{TeO}_2^+/Te$ vaut $E^\ominus(H\text{TeO}_2^+/Te) = 0,551 \text{ V} / \text{ESH}$. Placer la valeur trouvée sur la figure de la page 10.

15) En déduire, à courant nul, la valeur de la :

a) Surtension anodique $\eta_{0,a}(H\text{TeO}_2^+/Te)$ de l'oxydation de Te

b) Surtension cathodique $\eta_{0,c}(H\text{TeO}_2^+/Te)$ de la réduction de $H\text{TeO}_2^+$.

FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Cette épreuve comporte 10 pages.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 10 PAGES NUMEROTÉES

1 sur 10, 2 sur 10,, 10 sur 10.

Concours Physique-Chimie

Chimie organique

Notations et données numériques

Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35

Table de RMN du proton

Protons CH_3	δ ppm	Protons CH_2	δ ppm	Protons CH	δ ppm
$\text{CH}_3\text{-C}$	0.9	$\text{CH}_2\text{-C}$	1.3	CH-R	1.5
$\text{CH}_3\text{-C-O}$	1.3	$\text{CH}_2\text{-C-O}$	1.9	CH-C-O	2.0
$\text{CH}_3\text{-C=C}$	1.6	$\text{CH}_2\text{-C=C}$	2.3	CH-C=C	2.6
$\text{CH}_3\text{-Ar}$	2.1-2.3	$\text{CH}_2\text{-Ar}$	2.6-2.8	CH-Ar	3.0
$\text{CH}_3\text{-CO-R}$	2-2.2	$\text{CH}_2\text{-CO-R}$	2.3-2.4	CH-CO-R	2.7
$\text{CH}_3\text{-NH}_2$	2.1-2.3	$\text{CH}_2\text{-NH}_2$	2.4-2.5	CH-N	2.8
$\text{CH}_3\text{-O}$	3.3	$\text{CH}_2\text{-O}$	3.2-3.4	CH-O	3.7-3.9
		$\text{CH}_2\text{-O-CO}$	4.1-4.3	CH-Cl	4.1-4.3
		$\text{CH}_2\text{-Cl}$	3.6-3.7	CH-Br	4.2-4.4
		$\text{CH}_2\text{-Br}$	3.4-3.5	CH-I	4.3-4.4
		$\text{CH}_2\text{-I}$	3.2-3.3		

Protons portés par un hétéroatome	δ ppm
R-OH	0.7-5.5
Ar-OH	4.5-7.1
R-NH ₂ (R-NH-)	0.6-5

Table d'Infra-Rouge

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

Problème 1 (4 points)

Dans le but de déterminer la structure semi développée d'une substance inconnue **A**, de formule brute $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{BrO}_2$, on effectue sur **A**, une spectroscopie Infra-Rouge et une autre RMN ^1H . On obtient les résultats suivants :

Infra-Rouge :

Plusieurs bandes d'absorption dont :

- Une bande vers 1748 cm^{-1}
- Une bande vers 1230 cm^{-1}

RMN du proton

- Un singulet vers 0.94 ppm (9H)
- Un triplet vers 1.29 ppm (3H)
- Un quadruplet vers 4.15 ppm (2H)
- Un singulet vers 4.37 ppm (1H)

Le nombre de protons correspondant à chaque signal, est indiqué entre les parenthèses.

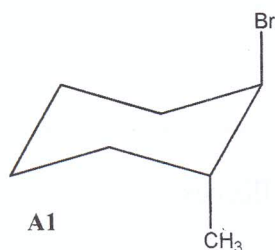
- 1- Indiquer pour chaque signal RMN, le groupe de protons équivalents pouvant correspondre à ce signal et expliquer à chaque fois sa multiplicité.

2- Indiquer les groupes d'atomes correspondant aux bandes Infra-Rouge.

3- Proposer alors une structure semi-développée pouvant correspondre à **A**, en indiquant près de chaque groupe de protons équivalents, le déplacement chimique correspondant.

Problème 2 (8 points)

On considère la molécule **A1**, représentée ci-dessous :



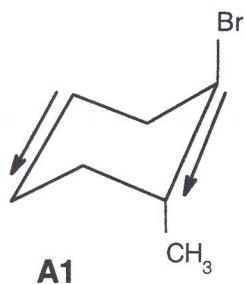
1- La molécule **A1** est-elle chirale ? justifier la réponse.

2- Représenter l'équilibre conformationnel de **A1** et en déduire, en justifiant la réponse, le conformère le plus stable.

- 3- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **A1**. Les réponses doivent être justifiées.

- 4- Donner le nom complet de **A1**.

- 5- Représenter la projection de Newman de **A1**, selon les sens indiqués par les flèches :



6- L'action sur **A1**, de l'éthanolate de sodium (EtO^-Na^+), en solution concentrée dans l'éthanol et à chaud, conduit à la suite d'une réaction bimoléculaire, au composé **B** (C_7H_{12}), avec un faible rendement.

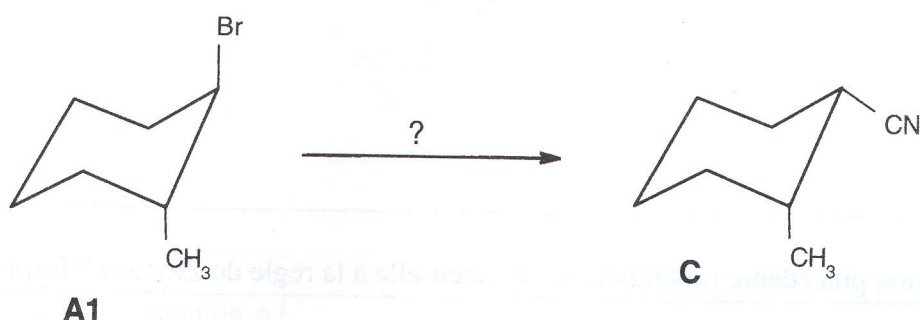
6-1- Quel est le type de réaction ayant conduit à **B** ? Quel est son ordre ? Justifier à chaque fois la réponse.

6-2- Donner (sans justifier), la structure semi-développée plane possible de **B**.

6-3- - La réaction précédente (obtention de **B**), obéit-elle à la règle de Zaytzev ? Expliquer.

6-4 Expliquer le faible rendement.

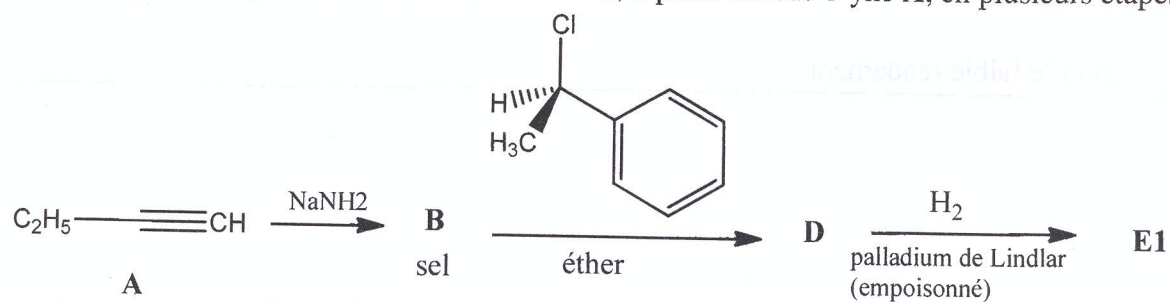
6-5- Proposer un réactif permettant à partir de **A1**, d'obtenir le produit unique **C** :



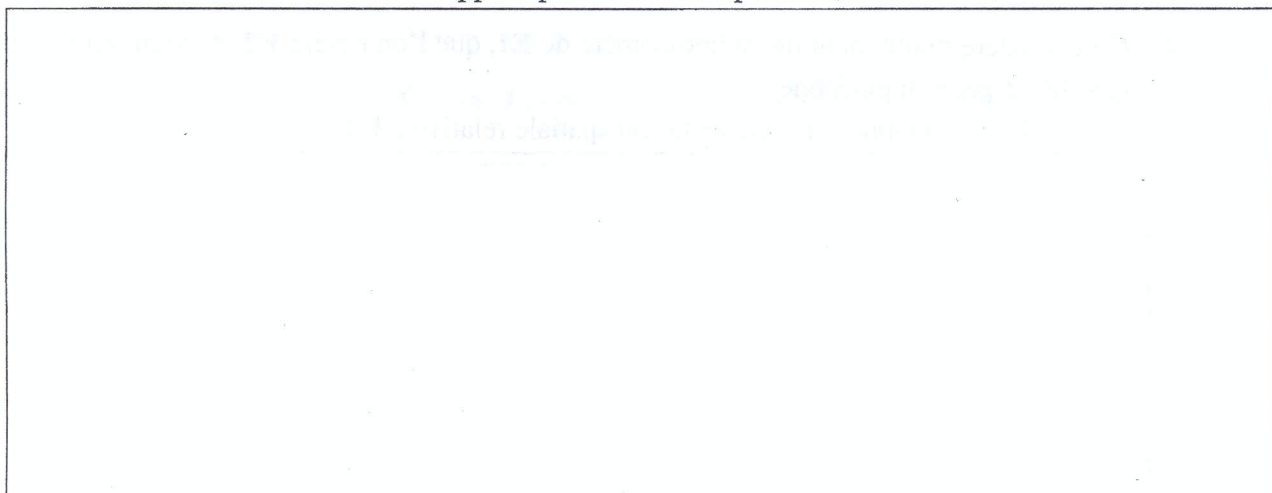
6-6- quel est le type de la réaction et son ordre ? Justifier la réponse.

Problème 3 (8 points)

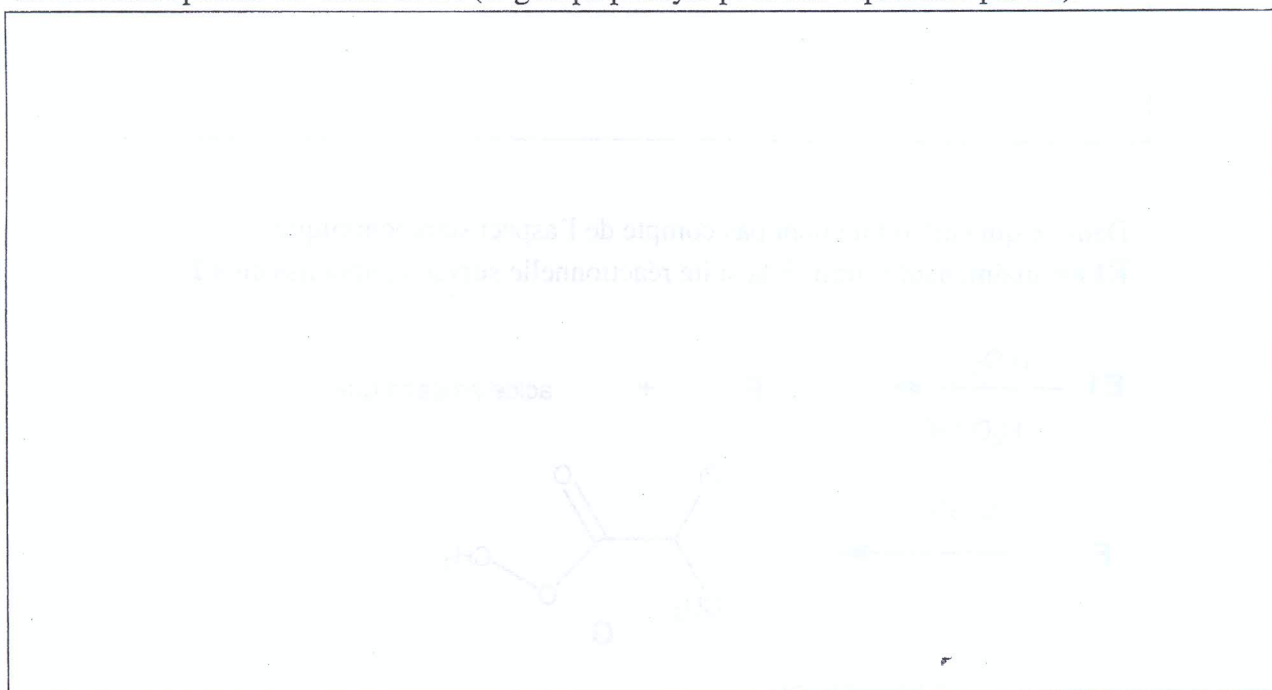
On se propose de synthétiser le cétoester **I** final, à partir du but-1-yne **A**, en plusieurs étapes.



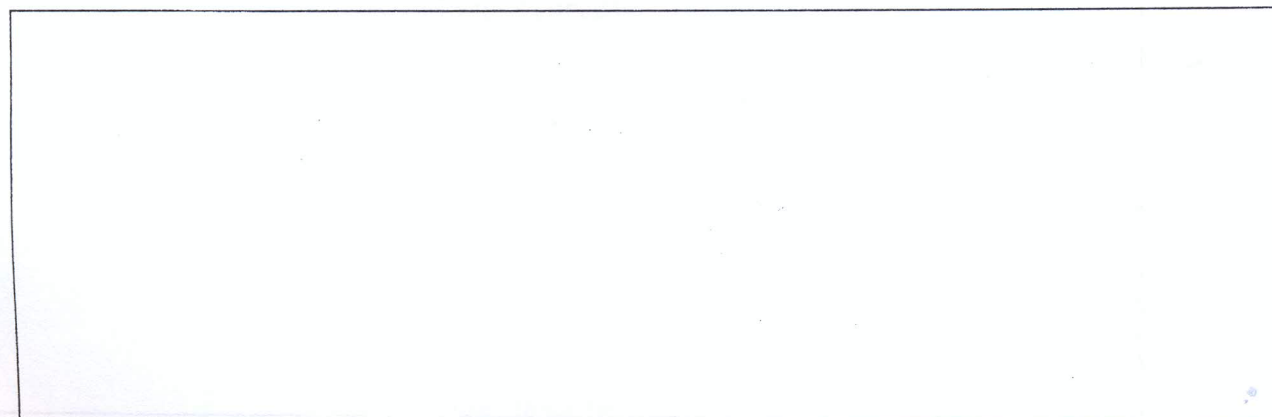
1- Donner les structures semi-développées planes des composés **B**, **D** et **E1**.



2- Détailler le mécanisme d'obtention de **D**, en supposant un processus d'ordre 2. En déduire alors la structure spatiale de Cram de **D**. (le groupe phényle peut être représenté par Ph).

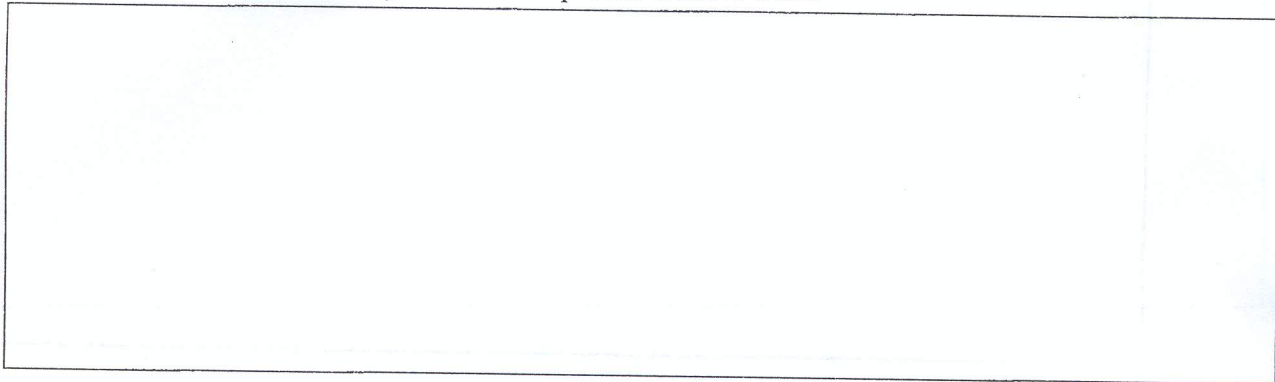


3- Donner la structure spatiale de **E1**. Quelle est la configuration (Z/E) de sa double liaison C=C ? Justifier.

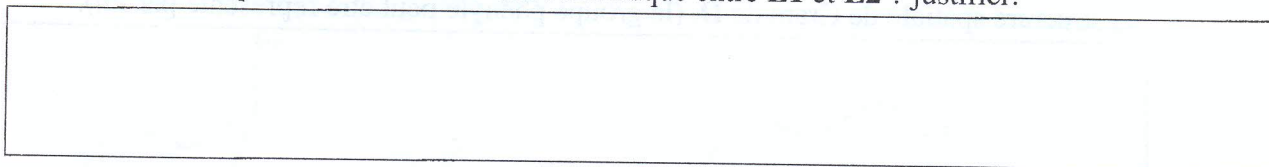


- 4- On considère maintenant un stéréoisomère de **E1**, que l'on notera **E2** et ayant pour nom : (2S,3Z)-2-phénylhex-3-ène.

4-1- Donner la représentation spatiale relative à **E2**.

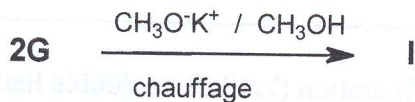
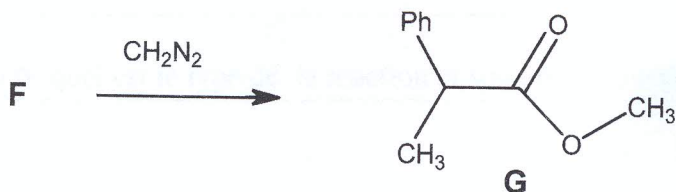


4-2- Quelle est la relation stéréochimique entre **E1** et **E2** ? justifier.

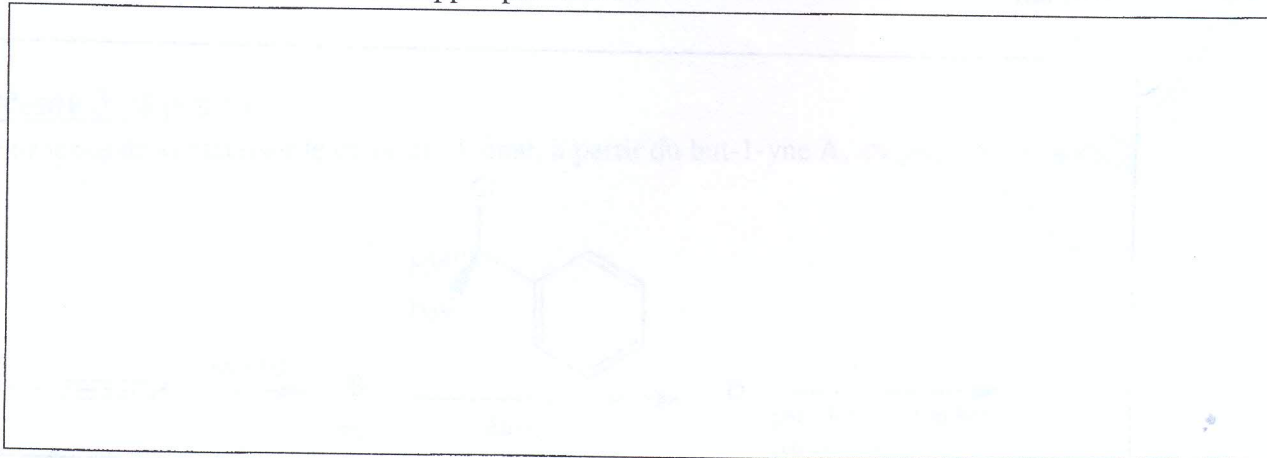


Dans ce qui suit, on ne tient pas compte de l'aspect stéréochimique.

E1 est maintenant soumis à la suite réactionnelle suivante, aboutissant à **I** :



- 5- Donner la structure semi-développée plane de **F**.



6- Peut-on obtenir **F**, par un autre moyen ? Indiquer alors le réactif utilisé.

7- Détailler le mécanisme de l'étape $2\mathbf{G} \rightarrow \mathbf{I}$ et en déduire la structure semi-développée plane de **I**.

Fin de l'épreuve