

Instructions

- Cette épreuve comporte 14 pages + 2 pages 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.**

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

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.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .
- L'exposant * signifie corps pur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

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

Formules brutes : cyclohexane = $(\text{C}_6\text{H}_{12})$; acétate d'éthyle = $(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2)$.

Données numériques :

- Masse molaire atomique (en g.mol^{-1}) de : C = 12,00.
- Rayon atomique (pm) : C = 77.

Les paramètres de l'équation d'Antoine :

Numéro repère	Composé	α	β	κ
(1)	Cyclohexane	15,75	2766,63	-50,50
(2)	Acétate d'éthyle	16,15	2790,50	-57,15

À 298K,

- Potentiels chimiques standard

Entité	Ba(sd)	Ba ²⁺	Ba(OH) ₂ • 8H ₂ O(sd)	BaO ₂ (sd)	H ₂ O(liq)	HO ⁻	H ⁺
$\mu_i^\ominus (\text{kJ.mol}^{-1})$	0	-561,0	-2794,4	-582,4	-237,2	-157,3	0

- Potentiels standard d'électrodes (à pH = 0)

Couple	$\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{Ba}^{2+} / \text{Ba}_{(\text{sd})}$	$\text{BaO}_{2(\text{sd})} / \text{Ba(OH)}_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O}$
$E^\ominus (\text{Ox} / \text{red}) / \text{en } (V / \text{ESH})$	0	-2,91	1,63
Couple	$\text{BaO}_{2(\text{sd})} / \text{Ba}^{2+}$		$\text{Ba(OH)}_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O} / \text{Ba}_{(\text{sd})}$
$E^\ominus (\text{Ox} / \text{red}) / \text{en } (V / \text{ESH})$	2,35		-2,19

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.

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

Conversions :

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273 ; 1 \text{ bar} = 750 \text{ mmHg}$$

$$\text{Unité : } [\text{J.C}^{-1}] = [\text{Volt}]$$

Problème : cristallographie

Le carbone graphite « C_{gra} » possède une structure en feuillets, la distance entre les plans d'empilement est de 335 pm.

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

2) Quelle est la nature des liaisons entre les atomes de carbone proches voisins :

- D'un même feuillet ?

- De deux feuillets voisins ?

3) Donner les coordonnées réduites des atomes de carbone dans cette structure.

4) Définir, puis déterminer le motif dans cette structure.

5) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

6) Quelle est la coordinence du graphite ?

7) Représenter la trace des atomes de « C_{gra} » contenus dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Préciser clairement la tangence entre les atomes.

8) Donner l'expression du paramètre « a » de la maille, en fonction du rayon de l'atome de carbone R_c .

9) Donner l'expression puis calculer

9-a) la compacité de la structure.

9-b) la masse volumique du carbone graphite solide.

Problème : équilibres de phases

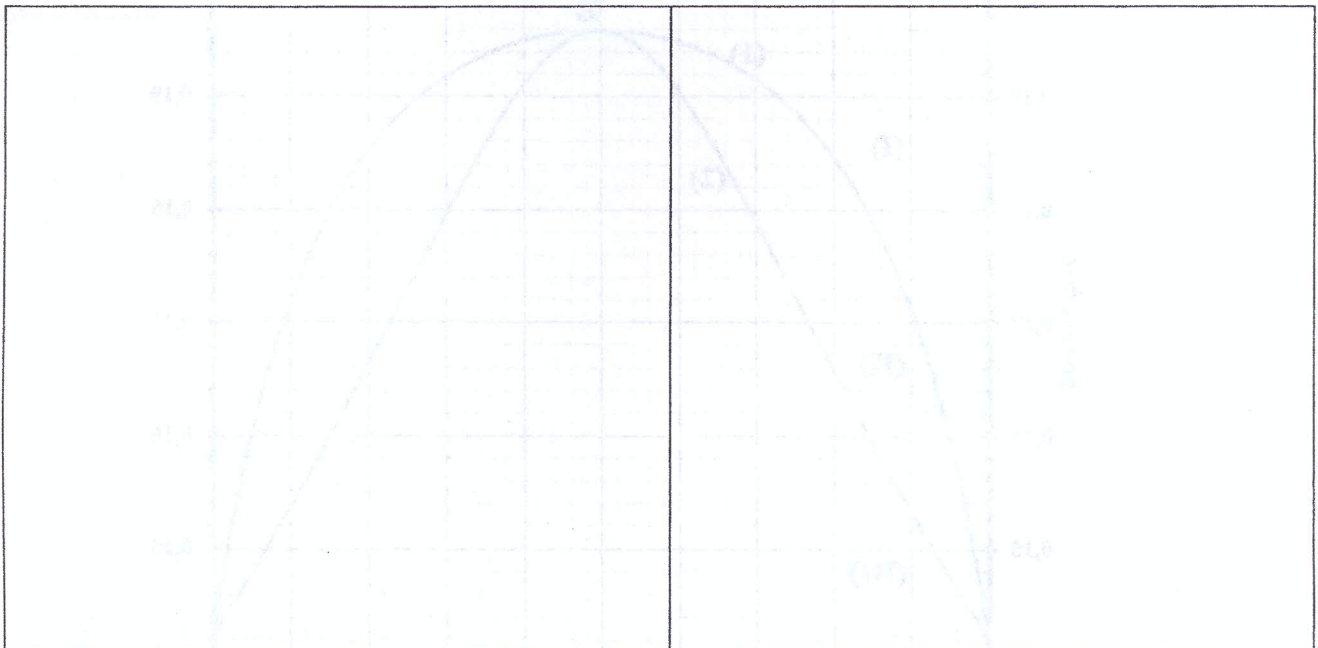
Partie 1 : corps purs

1) Donner la relation de Clapeyron associée à la courbe de vaporisation d'un corps pur. Donner la signification des termes qui apparaissent dans cette relation.

2) Un très grand nombre de relations ont été proposées pour représenter l'évolution de la pression de vapeur saturante d'un corps pur liquide avec la température ; elles se distinguent par l'étendue du domaine couvert, leur aptitude à permettre une extrapolation fiable à l'extérieur de ce domaine, en particulier vers les faibles températures. Parmi ces relations :

2-a) La fonction de type (A) : $\ln(p^\sigma) = E + \frac{F}{T}$ où E et F sont deux constantes, la pression est exprimée en mmHg et la température en Kelvin.

i) Montrer ; en donnant les approximations utilisées ; que la pression de vapeur saturante p^σ d'un corps pur est une fonction de la température de type (A).

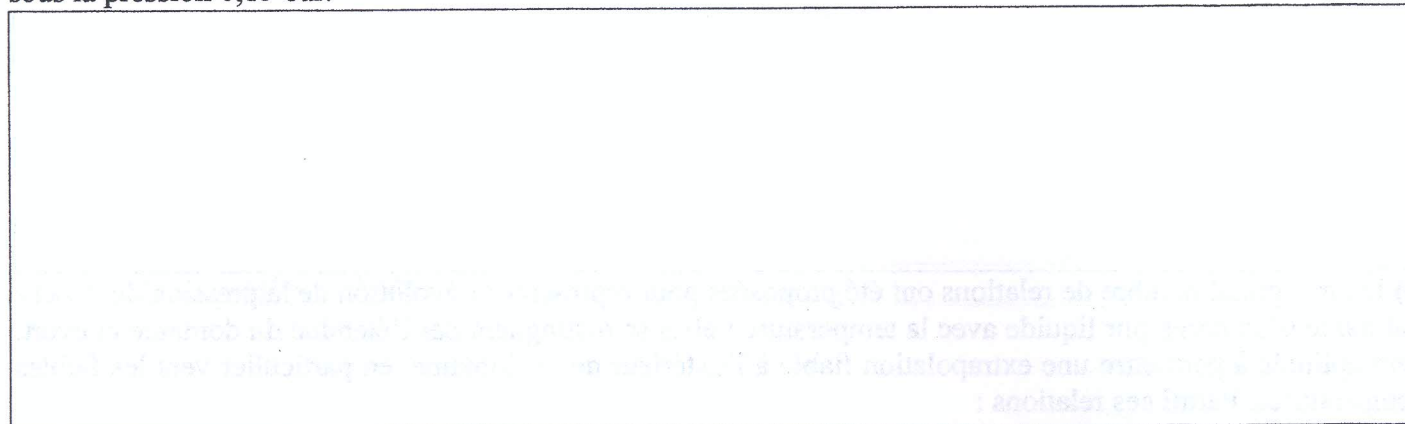


ii) Identifier les constantes E et F, puis donner leurs équations aux dimensions.

2-b) La fonction de **type (B)** appelée équation d'Antoine: $\ln(p^\sigma) = \alpha + \frac{\beta}{\kappa + T}$. Dans cette équation, la pression est exprimée en mmHg et la température en Kelvin.

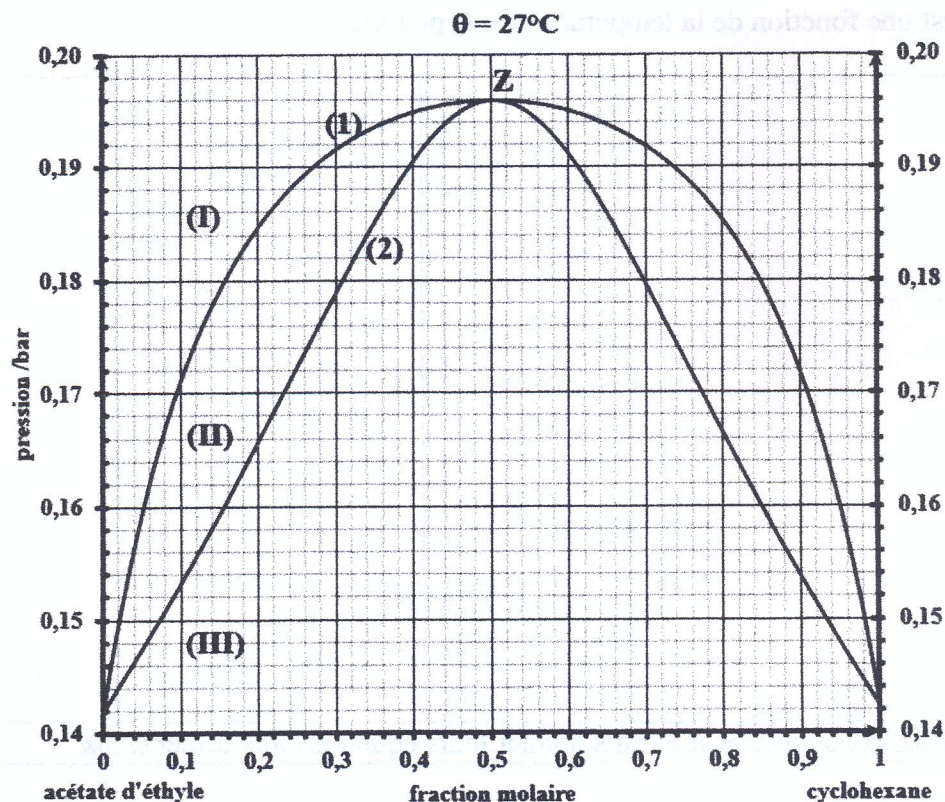
Cette relation permet d'atteindre une excellente précision pour des intervalles de pressions toujours aux environs de la pression atmosphérique.

Sachant que les pressions de vapeurs saturantes de cyclohexane (1) et d'acétate d'éthyle (2) liquides suivent la relation d'Antoine, déterminer la température de vaporisation de chacun des deux constituants (1) et (2) sous la pression 0,15 bar.



Partie 2 : diagrammes binaires

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases liquide-vapeur du binaire cyclohexane (1) – acétate d'éthyle (2) à 27°C.



1) Indexer totalement le diagramme

Domaine(I) :

Domaine (II) :

Domaine (III) :

Courbe (1) :

Courbe (2) :

Z :

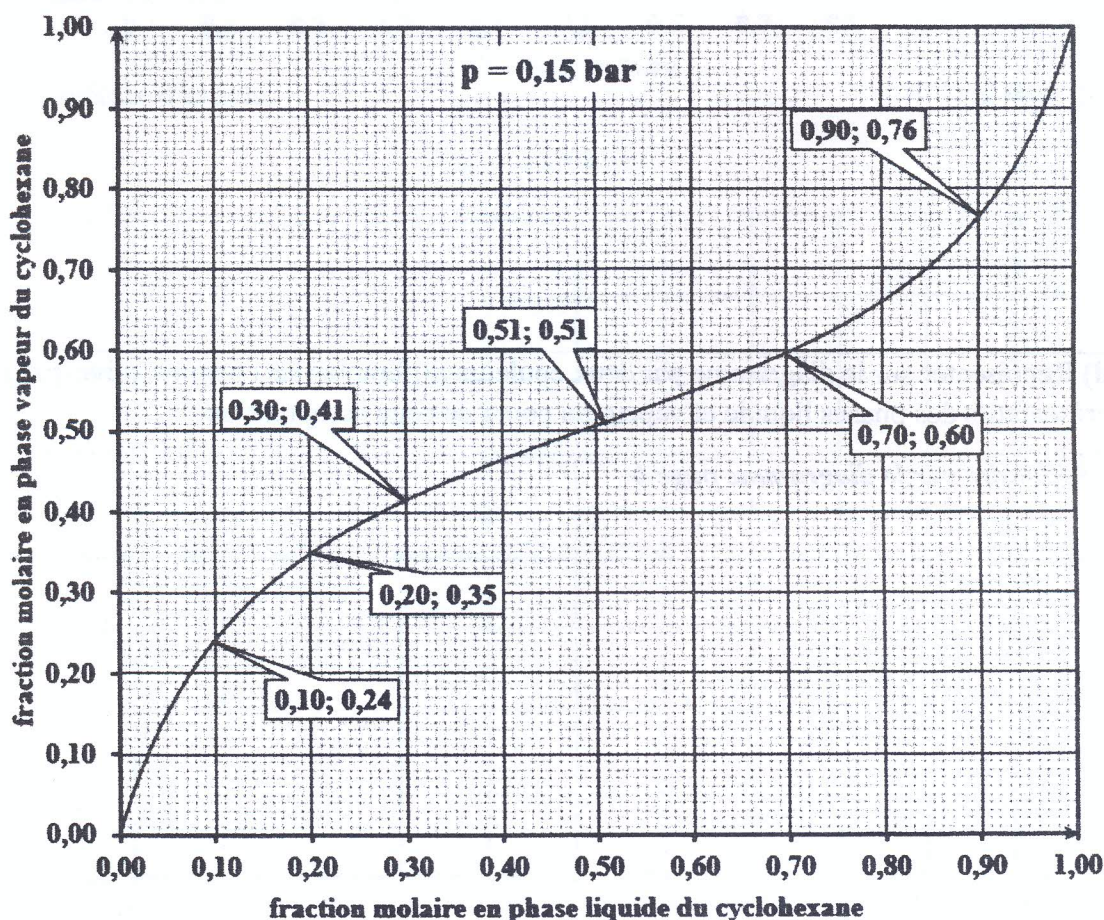
2) D'après le diagramme, les deux liquides (1) et (2) présentent-ils une miscibilité nulle, partielle ou totale ?

3) Les mélanges liquide entre (1) et (2) sont-ils idéaux ? Justifier la réponse.

4) Les mélanges de (1) et (2) se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier la réponse.

5) Citer au moins trois propriétés du mélange liquide dont le point représentatif est situé en Z.

6) En se basant sur le graphique ci-dessous $y_1=f(x_1)$, déterminer les coordonnées $((x_1)_Z, (y_1)_Z)$ du point représentatif du mélange situé en Z pour une pression $p = 0,15$ bar.

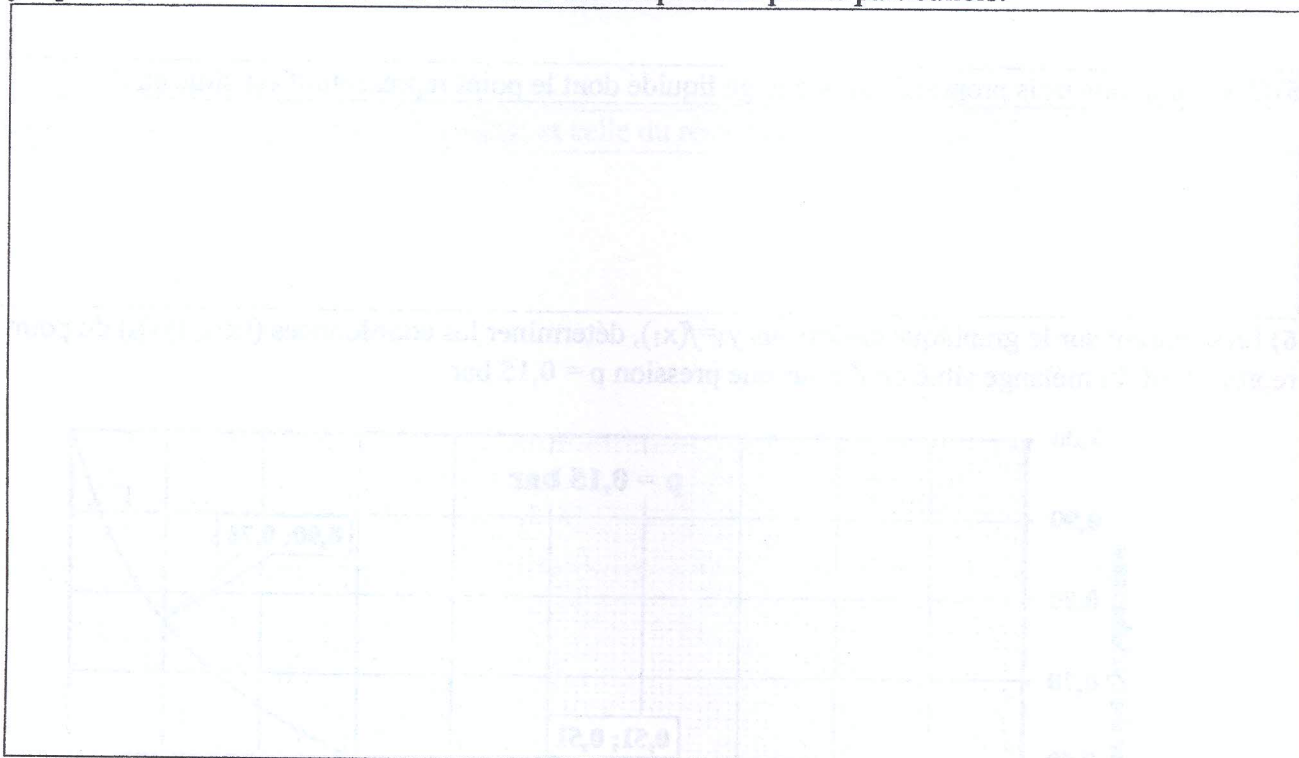


7) Soit un mélange cyclohexane (1) -acétate d'éthyle (2) de composition 90% molaire en cyclohexane à la température 27°C. Ce mélange, initialement gazeux, est comprimé (on fait augmenter la pression).

7-a) À quelle pression apparaîtra la première goutte de liquide et quelle sera sa composition ?

7-b) Quelle sera la composition du gaz après avoir liquéfié 50 % du mélange initial ?

7-c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse de pression, pour une compression isotherme de 0,14 bar jusqu'à 0,19 bar. Commenter les accidents thermiques aux points particuliers.

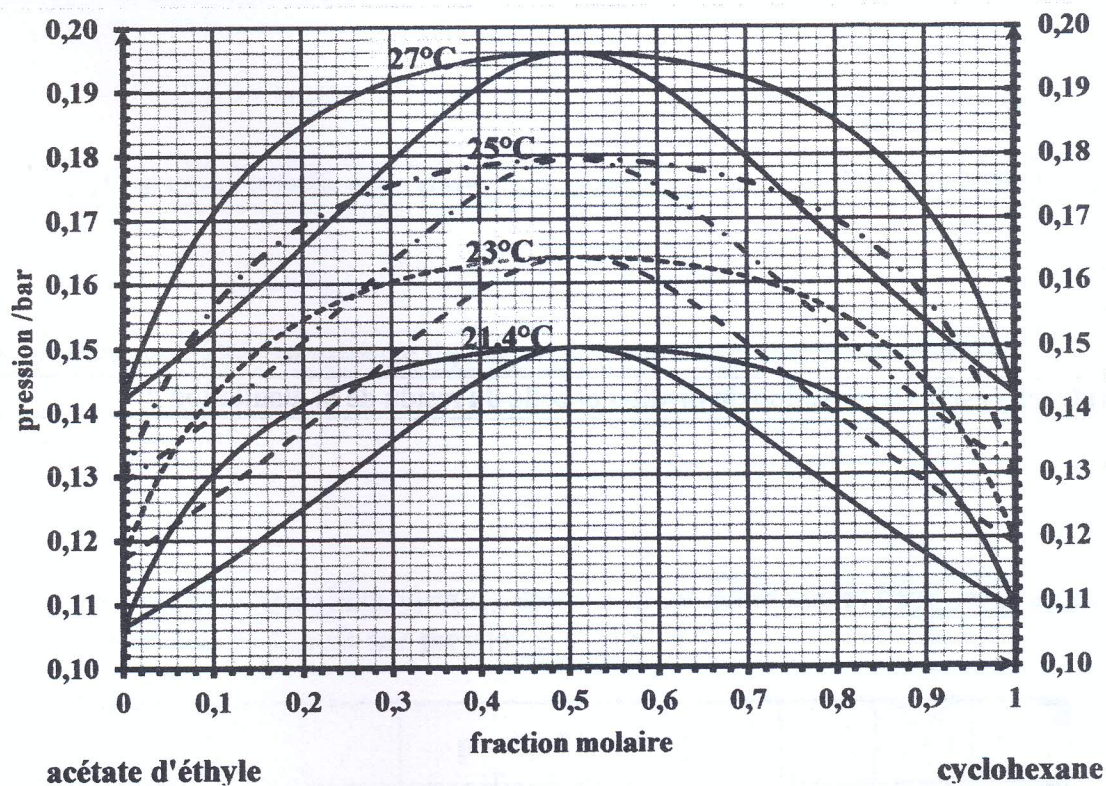


7-d) Représenter sur le diagramme par deux couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et vapeur au cours de cette compression.

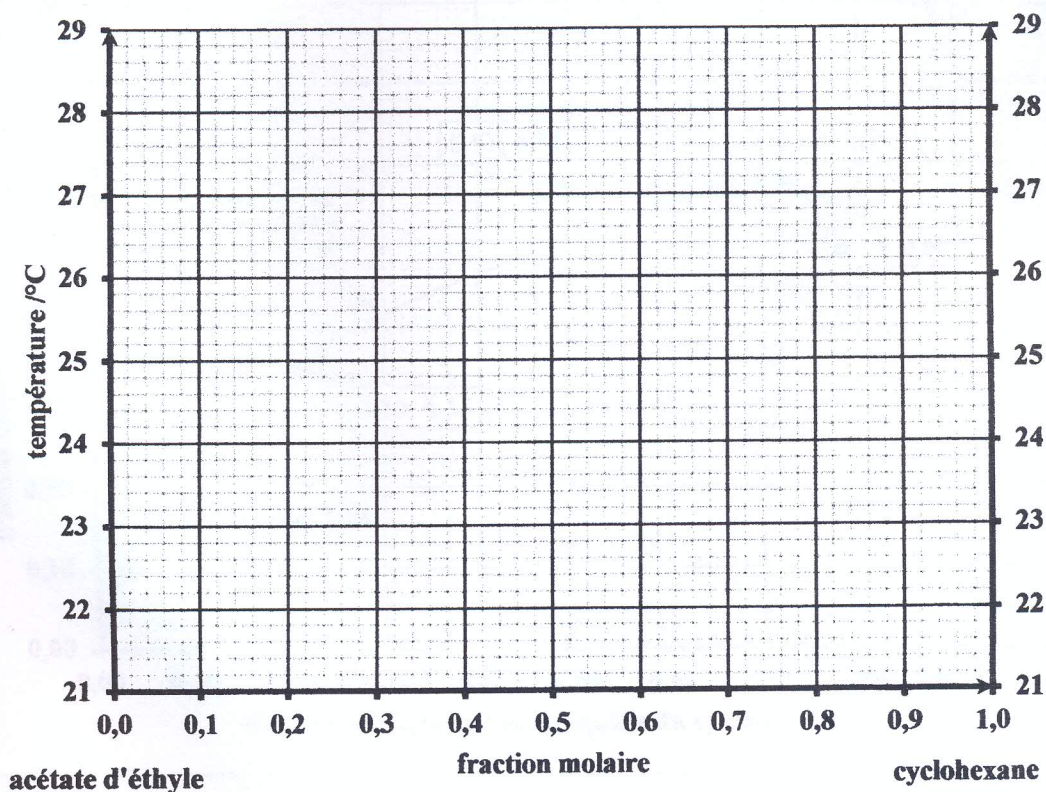
À Répondre sur le diagramme page 6

Partie 3 : du diagramme isotherme au diagramme isobare

1) En utilisant des informations de la figure ci-dessous et éventuellement quelques résultats obtenus dans les **parties 1 et 2**, tracer le plus précisément possible, le diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare du système binaire cyclohexane (1) et acétate d'éthyle (2) sous une pression de 0,15 bar.



$p = 0,15 \text{ bar}$

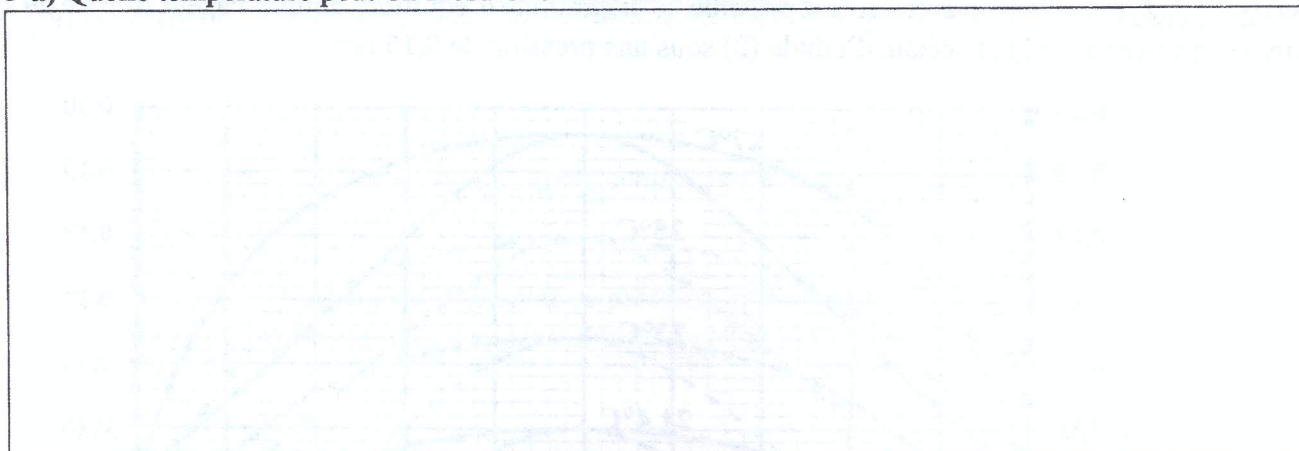


2) Indiquer la nature des différentes phases présentes dans les domaines.

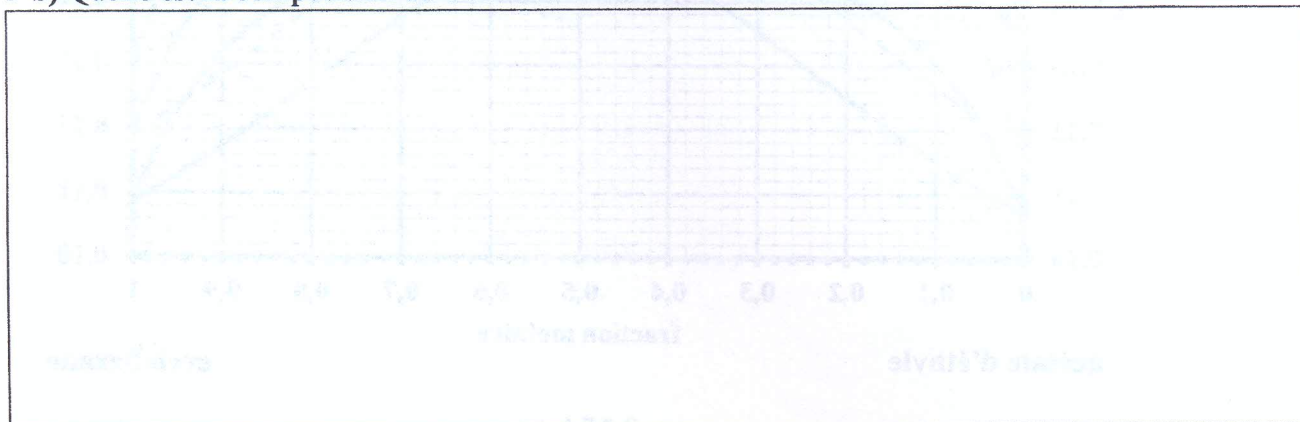
A répondre sur le diagramme

3) Lors de la distillation fractionnée d'un mélange cyclohexane (1) et acétate d'éthyle (2) à 20% molaire en cyclohexane.

3-a) Quelle température peut-on mesurer en tête de colonne ?



3-b) Quelle est la composition du distillat et celle du résidu de la distillation ?



Problème : diagramme de Pourbaix

On se propose de construire le diagramme de Pourbaix du baryum à 298K et sous pression constante égale à 1 bar.

On considère seulement les entités chimiques suivantes : $\text{Ba}_{(\text{sd})}$, Ba^{2+} , $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{sd})}$ et $\text{BaO}_{2(\text{sd})}$.

La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration de trace $C_{\text{tra}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les potentiels d'électrodes font référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément baryum dans les entités chimiques précédemment considérées.

Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

2)

2-a) Établir l'expression du produit de solubilité K_s du solide $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{sd})}$ en fonction des potentiels chimiques standards.

2-b) Calculer sa valeur.

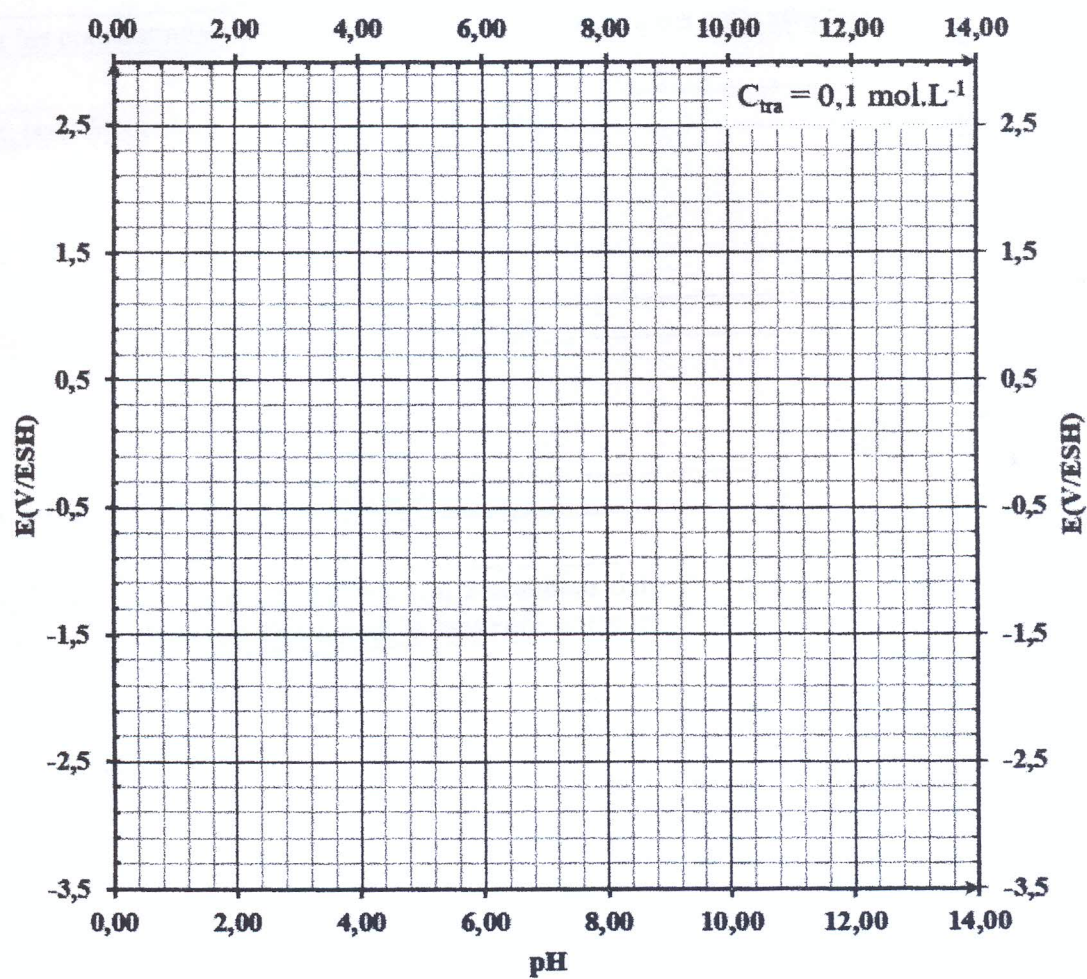
3)

3-a) Donner l'expression du pH de début de précipitation de $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(\text{sd})}$.

3-b) Calculer sa valeur

4) Écrire les équations bilans des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction du pH.

5) Tracer et indexer le diagramme E-pH du baryum.



6) Identifier les zones d'immunité, de passivation et de corrosion du baryum.

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 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
12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12,, 12 sur 12.**

Concours Biologie et Géologie

Chimie organique

Problème I (3 points) :

Sous l'action de l'iodure d'éthylmagnésium en excès et à 0°C, un composé A conduit, après hydrolyse acide, au tertio-butanol et au 3-phénylpentan-3-ol.

1- En écrivant la réaction, trouver la structure chimique de A.

1-	
----	--

2- Schématiser le mécanisme réactionnel

2-	
----	--

Problème II (10 points) :

On considère un alcène A de formule brute ($C_{10}H_{20}$). L'ozonolyse de A suivie d'hydrolyse conduit à deux produits B ($C_5H_{10}O_2$) et C ($C_5H_{10}O$) :

1- Quel est le nombre d'insaturations dans A ?

1-	
----	--

2- a. Identifier la fonction chimique dans B ?

2-a.	
------	--

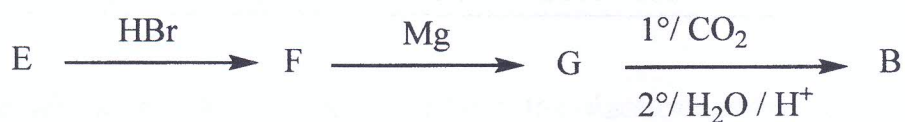
2-b. Quelles sont les 4 structures chimiques possibles de B ?

2-b.	
------	--

- 3- Sachant que le composé B est chiral, déterminer sa structure exacte parmi les 4 structures possibles trouvées.

3-	
----	--

- 4- B peut être aussi synthétisé à partir d'un composé E symétrique, selon la suite réactionnelle suivante :



- 4-a. Déterminer les structures planes de E, F et G.

4-a.	
------	--

4-b. Sachant que l'action de KMnO_4 dans l'eau sur E conduit à un composé H « méso » :

4-b.1 Donner la structure chimique plane de H.

4-b-1	
-------	--

4-b.2.1 Donner la représentation spatiale de H et ses configurations absolues.

4-b.2.1	
---------	--

4-b.2.2 En déduire la représentation spatiale et la configuration de E.

4-b.2.2	
---------	--

5- On effectue sur C de formule brute $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{O}$ les tests chimiques suivants :

- Test à la 2,4- Dinitrophénylhydrazine (DNPH) $\longrightarrow$ Test positif
- Test de Tollens $\longrightarrow$ Test négatif

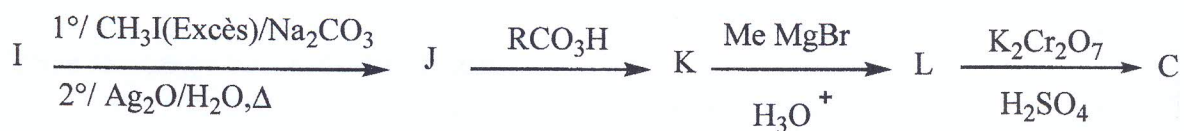
5-a. Décrire ces tests qualitativement.

5-a.	
------	--

5-b. Ecrire les 3 structures chimiques possibles de C.

5-b.	
------	--

5-c. Le composé C peut aussi être obtenu selon la séquence réactionnelle ci-dessous :



Sachant que :

- I est chiral et a pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_{11}\text{N}$,
- L est achiral,

Déterminer les structures chimiques des composés I, J, K, L et C.

5-c.

6- Disposant des structures chimiques de B et C en déduire celle de A.

6-

7- Quel est le test chimique complémentaire permettant de déterminer la structure exacte de C sans aucune ambiguïté ? Quels sont les réactifs utilisés ?

7-	
----	--

8- Donner les noms selon la nomenclature internationale de A, B et C.

8-	
----	--

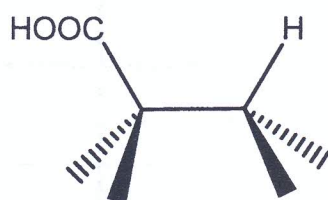
Problème III (7 points) :

On considère l'acide 2,3-diméthylpentanoïque (A).

1- Ecrire sa structure chimique plane.

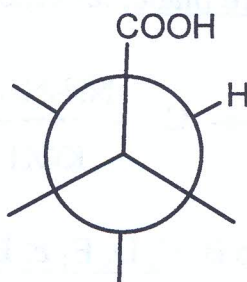
1-	
----	--

2- Représenter le stéréoisomère (A_1) de configurations absolues ($2R,3R$) selon le modèle de CRAM suivant :



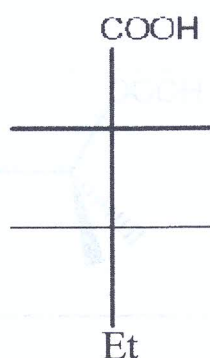
2-	
----	--

3- Compléter la projection de Newman de A_1 suivante et dire s'il s'agit de la conformation la plus stable en justifiant.



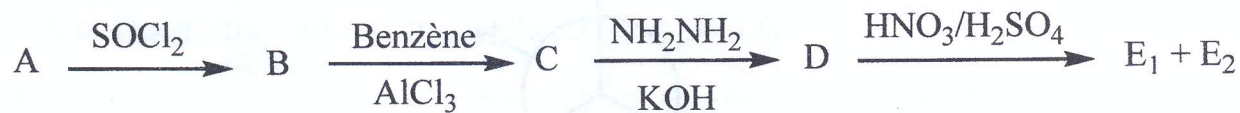
3-	
----	--

4- Compléter la projection de Fisher de A₁ suivante :



4-	
----	--

5- On réalise sur A, de structure plane, les réactions successives suivantes :



Déterminer les structures de B, C, D, E₁ et E₂.

5-	
----	--

--	--

6- Lorsqu'on inverse l'ordre d'addition des réactifs sur C, selon la séquence réactionnelle ci-dessous, on obtient deux produits F puis G. Déterminer leurs structures chimiques.



6-	
----	--

7-a. Quelle est le type de réaction qui permet de passer de B à C ?

7-a.	
------	--

7-b. Détailler le mécanisme réactionnel de la réaction $B \rightarrow C$

7-b.

FIN DE L'ÉPREUVE