

Magnésium

Le magnésium doit son nom à la ville grecque de Magnesia. Cet élément existe en grande partie dans les profondeurs du manteau terrestre, mais on le trouve également dans l'eau de mer et dans de nombreux minéraux de la croûte terrestre.



Le magnésium a de nombreuses applications importantes. Les alliages de magnésium sont non seulement solides, mais aussi légers, et sont donc utilisés dans toute une série d'objets, des roues de voiture aux appareils photo.

Depuis des siècles, de nombreux minéraux de magnésium d'origine naturelle sont utilisés dans la médecine traditionnelle. Le carbonate de magnésium, ou magnésie, réagit avec l'acide de l'estomac pour calmer les indigestions.

Le chauffage de la magnésie produit de l'oxyde de magnésium, qui est l'un des ingrédients du ciment

Les composés de magnésium sont également utilisés dans les feux d'artifice, et ils brûlent à chaud avec une flamme blanche.



Les sels composés de magnésium, appelés sels d'Epsom, du nom de l'endroit en Angleterre où ils ont été exploités pour la première fois, agissent comme un relaxant musculaire. Le silicate de magnésium, connu sous le nom de talc, est un minéral mou utilisé dans les poudres corporelles.

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.

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.
- L'exposant $\ominus$ signifie standard.
- 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 : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Pression atmosphérique : $p = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Le numéro atomique du magnésium est $Z=12$.
- Les masses atomiques en (g.mol^{-1}) : $\text{Mg} = 24,31$; $\text{Zn} = 65,38$.
- Capacités calorifiques molaires standard supposées indépendantes de la température : $C_p^\ominus (\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1})$
 $\text{Mg(sd)} = 24,87$; $\text{Mg(liq)} = 30,96$; $\text{Mg(vap)} = 20,8$.
- Point de fusion du magnésium : 650°C .
- Point d'ébullition du magnésium : 1090°C .
- Enthalpie molaire standard de fusion : $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus (\text{Mg, sd}) = 8,954 \text{ kJ.mol}^{-1}$.
- Enthalpie molaire standard de vaporisation : $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus (\text{Mg, liq}) = 127,4 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

À 298 K

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(X) = 0,059 \times \log_{10}(X)$$

À 298K et à pH = 0

$$E^\ominus (\text{Mg}^{2+} / \text{Mg}_{(\text{sd})}) = -2,372 \text{ V} / \text{ESH}$$

$$E^\ominus (\text{H}^+ / \text{H}_{2(\text{g})}) = 0 \text{ V} / \text{ESH}$$

Conversion :

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

On suppose que

- Les gaz sont parfaits.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.
- Les systèmes proposés sont rapides.

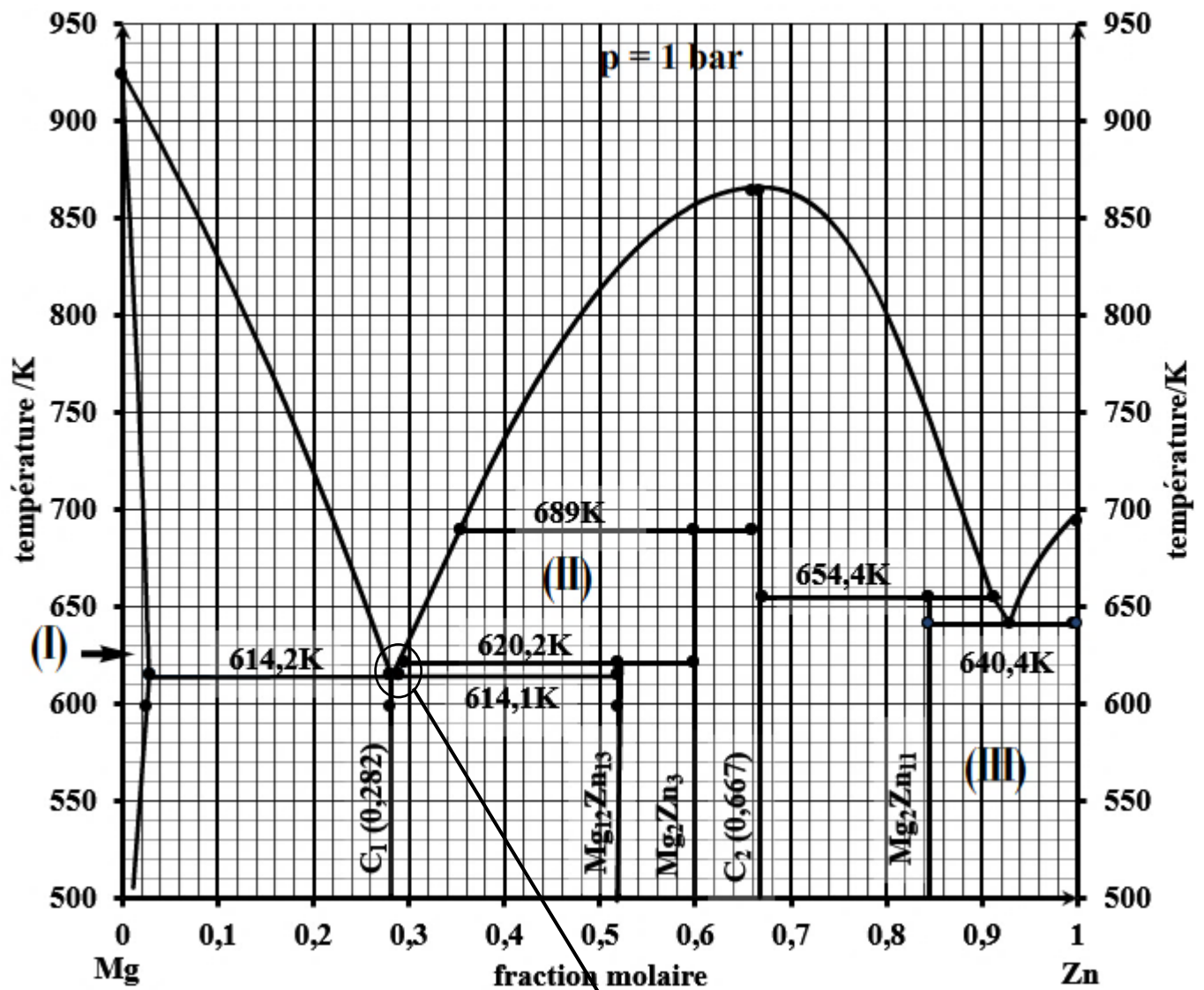


Figure 1-a

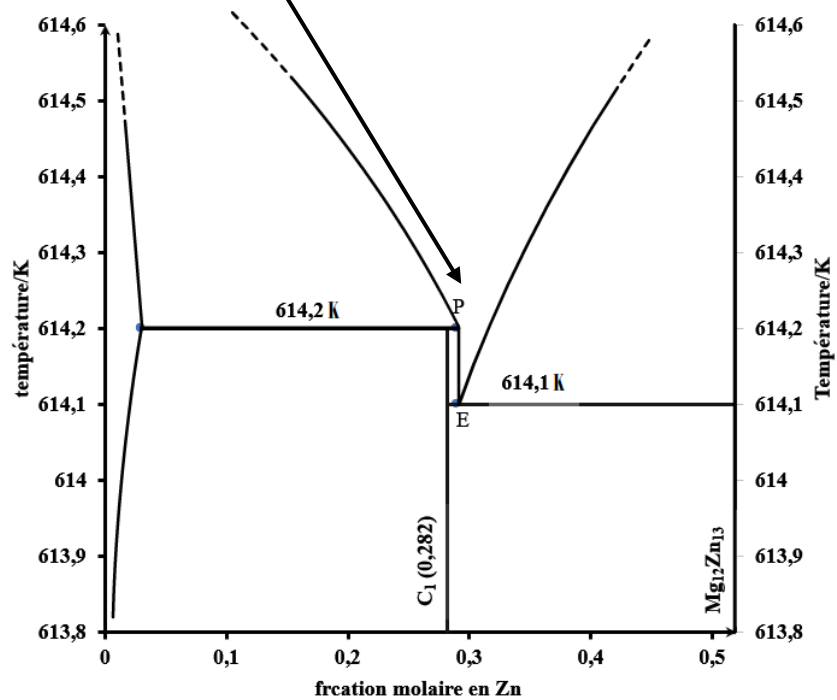


Figure 1-b

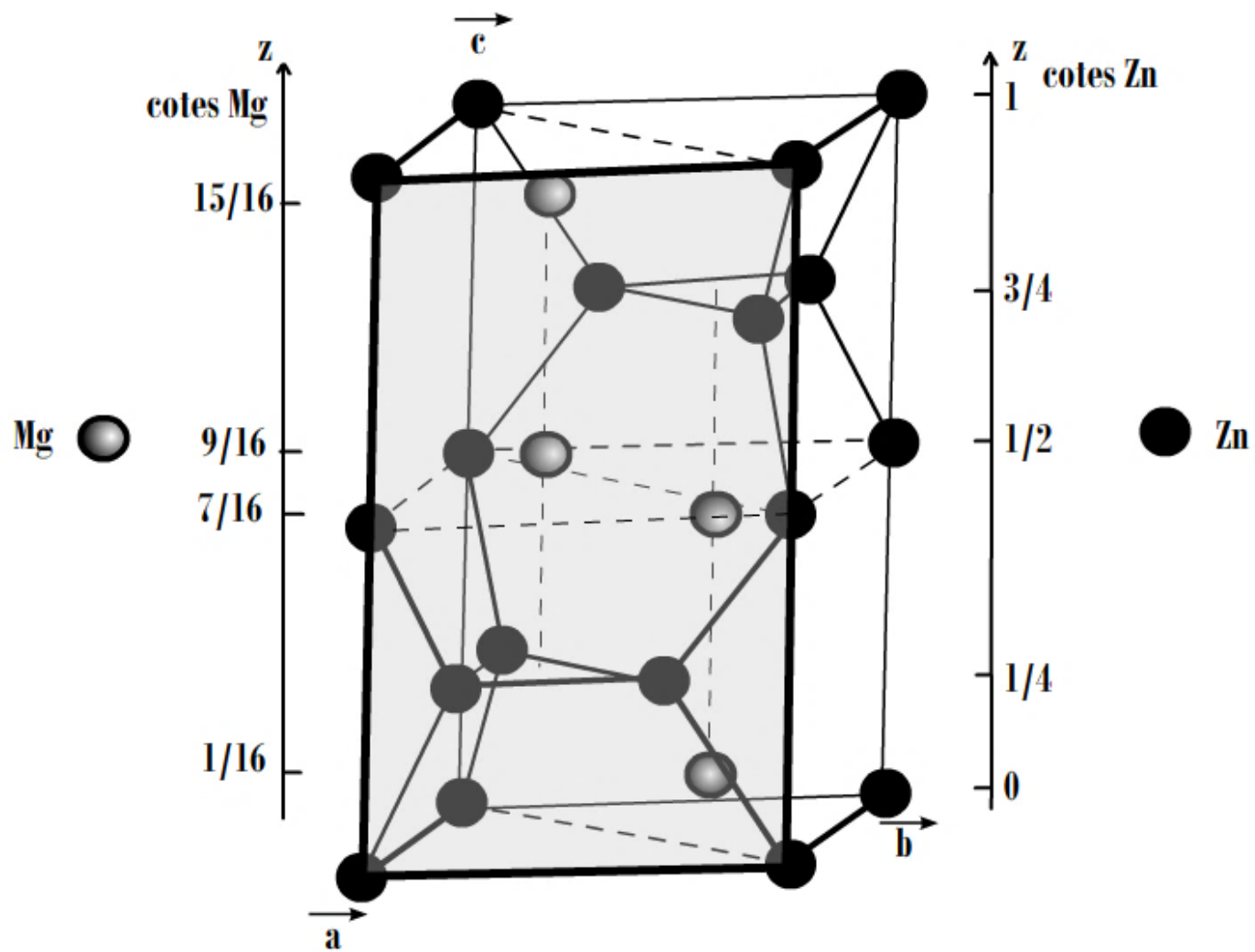


Figure 2-a

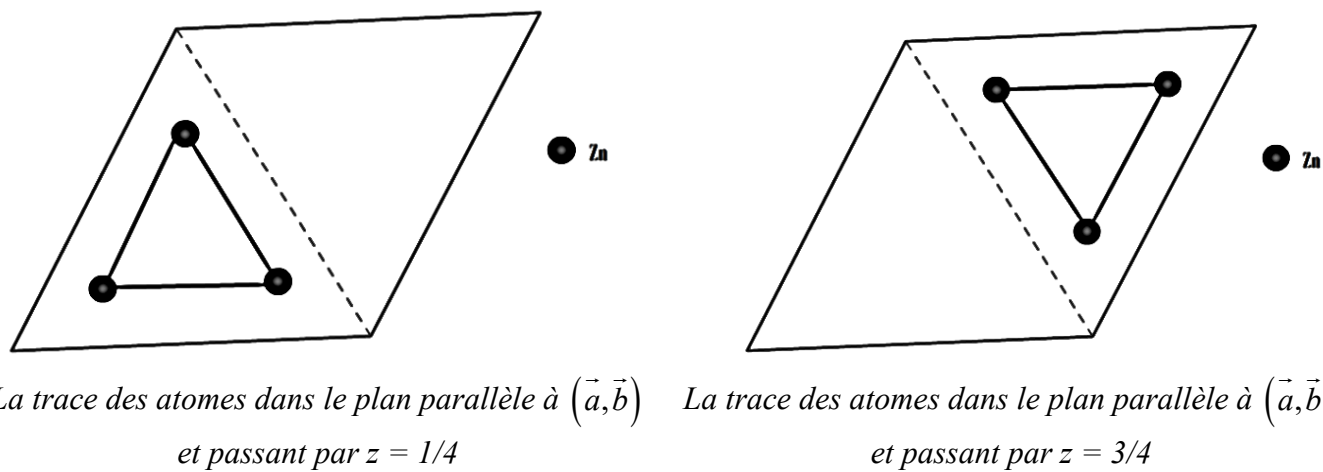


Figure 2-b

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte un document réponses (8 pages) et un document annexe (4 pages).
- Il faut rendre seulement le **document réponses**.
- 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.
- Ne joindre aucun brouillon.
- 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 8 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 8, 2 sur 8, ..., 8 sur 8.
--

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

(DOCUMENT RÉPONSES)

Problème : corps pur

1) Soit n moles d'un corps pur dans un état physique donné.

1-a) Donner l'expression de définition de la capacité calorifique molaire d'un corps pur à pression constante C_p^* .

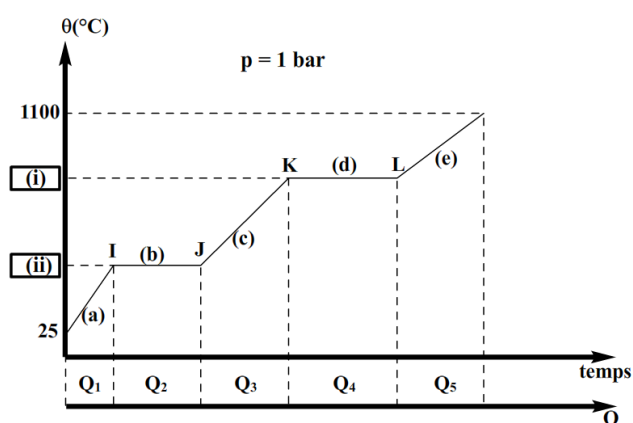
1-b) Qu'appelle-t-on la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole d'un corps pur d'un état physique à un autre.

2) Le graphique ci-contre représente l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue expérimentalement après chauffage du magnésium solide sous la pression 1 bar.

2-a) Que représentent les températures symbolisées par (i) et (ii) sur la figure ci-contre.

(i) :

(ii) :



2-b) Préciser les phases en présence sur les différents tronçons de la courbe.

(b):

(d):

2-c) Que s'est-il passé à l'état microscopique pour que la température augmente au début de l'expérience puis après un certain temps elle demeure constante sur tout le palier IJ ?

2-d) Qu'appelle-t-on le potentiel chimique du magnésium relatif au tronçon :

(a) :

(e) :

2-e) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques du magnésium sur chacun des paliers IJ et KL ?

Sur le palier IJ,

Sur le palier KL,

2-f) À partir de la courbe d'analyse thermique (**page2**). Quelles sont les informations qui pourront être utiles si nous souhaitons tracer le diagramme des phases $p = f(\theta)$ du magnésium pur.

2-g) Donner l'expression puis calculer la quantité de chaleur nécessaire pour transformer 12,16 g de magnésium de l'état solide à l'état vapeur, sur l'intervalle de température $[25-1100]^{\circ}\text{C}$ et sous la pression de 1 bar.

Problème : équilibre liquide-vapeur

Les températures et les enthalpies molaires standards de vaporisation du zinc liquide et du magnésium liquide sont :

	$\theta_{vap}^{\ominus}$	$\Delta_{vap}H_m^{\ominus}$
Unité	$^{\circ}\text{C}$	$\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
Mg	1090	127,40
Zn	907	115,33

Considérons un mélange Mg-Zn liquide idéal à l'équilibre avec leur phase vapeur supposée parfaite à la température 977°C et sous une pression $p = 1 \text{ bar}$.

Établir l'expression puis calculer la composition à l'équilibre de :

1) La phase liquide x_{Zn} .

--	--

--

2) La phase vapeur y_{Zn} .

--	--

Problème : diagramme d'équilibre solide-liquide

Le diagramme de cristallisation du binaire zinc (Zn) – magnésium (Mg), sous une pression de 1 bar, donné sur les figures 1-a et 1-b du document annexe, montre l'existence de plusieurs composés définis.

1) Déterminer les formules des composés C_1 et C_2 .

--	--

2) Indiquer la nature de fusion du composé défini C_1 .

3) Donner la nature des phases et leur contenu dans les domaines numérotés de (I) à (III) sur **la figure 1-a**, du **document annexe**.

Domaine (I) :

Domaine (II) :

Domaine (III) :

4) Écrire les équations des transformations qui ont lieu aux températures 614,1 K et 614,2 K.

À 614,1 K :

À 614,2 K :

5) Donner les noms de ces transformations.

À 614,1 K :

À 614,2 K :

6) On refroidit 10 g d'un mélange de composition 73 % massique en zinc de 850 K jusqu'à 600 K.

6-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange.

6-b) Calculer la quantité de matière de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 750 K.

Problème : cristallographie

Le solide C_2 cité dans le problème précédent, cristallise dans le système hexagonal de paramètres : $a = 522 \text{ pm}$ et $c = 857 \text{ pm}$ dont la représentation en perspective est donnée sur la **figure de la page 4/4** du document annexe.

1) Représenter la projection de la maille et de son contenu sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.

2) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

3) Dédire le nombre d'unités formulaires C_2 par maille.

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

Problème : électrochimie

Une lame de magnésium plongeant dans une solution contenant des ions Mg^{2+} de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ est reliée à une électrode à hydrogène (non standard) caractérisée par $p(\text{H}_2) = 1 \text{ bar}$ et une solution acide de pH inconnu.

La force électromotrice de la pile ainsi obtenue est de $E = 2,24 \text{ V}$ à 298 K .

1) Schématiser avec toutes les indications utiles, la cellule électrochimique permettant de déterminer la force électromotrice de la pile sachant que l'électrode constituée par la lame de manganèse est le pôle négatif de cette pile.

2) Écrire pour chacun des deux demi-cellules, les équations des demi-réactions qui ont tendance à se produire.

Pour la demi-cellule à gauche,

Pour la demi-cellule à droite,

--	--

3) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction d'oxydoréduction qui a tendance à se dérouler si la pile débite du courant.

4)

4-a) Établir l'expression permettant le calcul du pH inconnu de la solution acide en fonction de $E^\ominus (\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(sd)})$ et E .

4-b) Calculer sa valeur.

5) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre associé à la réaction (1). Conclure.

6) Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel des couples mis en jeux. Indexer.

7) Repérer sur la courbe la force électromotrice développée par cette pile. Justifier la réponse.

8) Que peut-on dire des concentrations des ions H^+ , Mg^{2+} et de la force électromotrice lorsque la pile débite du courant ?

9) Comment évolue les courbes $i=f(E)$ au fur et à mesure la pile débite du courant ? Justifier la réponse.

FIN DE L'ÉPREUVE

CONSIGNES

- Cette épreuve comporte un document réponses (8 pages) et un document annexe (4 pages).
- Il faut rendre seulement le **document réponses**.
- 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.
- Ne joindre aucun brouillon.
- 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 8 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 8, 2 sur 8, ..., 8 sur 8.
--

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

(DOCUMENT RÉPONSES)

Problème : corps pur

1) Soit n moles d'un corps pur dans un état physique donné.

1-a) Donner l'expression de définition de la capacité calorifique molaire d'un corps pur à pression constante C_p^* .

La capacité calorifique molaire à pression constante C_p^* est définie par l'expression suivante :

$$C_p^* = \frac{1}{n} \times \left(\frac{\partial H^*}{\partial T} \right)_p = \left(\frac{\partial H_m^*}{\partial T} \right)_p$$

C_p^* dépend de l'état physique du corps pur et de la température.

1-b) Qu'appelle-t-on la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer une mole d'un corps pur d'un état physique à un autre.

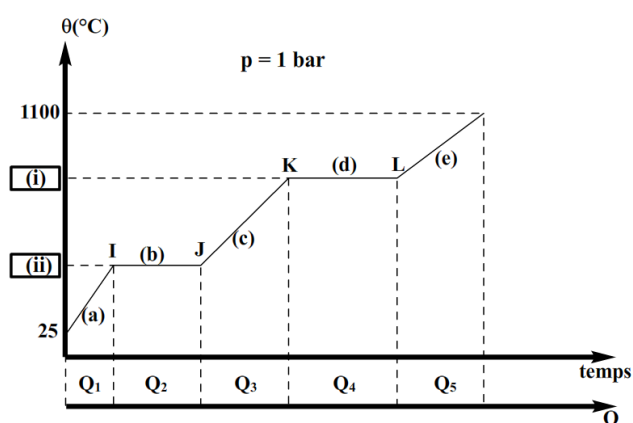
La chaleur latente.

2) Le graphique ci-contre représente l'allure de la courbe d'analyse thermique obtenue expérimentalement après chauffage du magnésium solide sous la pression 1 bar.

2-a) Que représentent les températures symbolisées par (i) et (ii) sur la figure ci-contre.

(i) La température de vaporisation standard

(ii) La température de fusion standard



2-b) Préciser les phases en présence sur les différents tronçons de la courbe.

(b) Mg(sd) et Mg(liq)

(d) Mg(liq) et Mg(vap)

2-c) Que s'est-il passé à l'état microscopique pour que la température augmente au début de l'expérience puis après un certain temps elle demeure constante sur tout le palier IJ ?

À l'état solide, les atomes de magnésium sont régulièrement disposés dans le réseau cristallin et vibrent autour de leurs positions moyennes.

Lorsqu'on fournit de l'énergie thermique ou chaleur au solide, celle-ci est transformée en énergie cinétique, l'agitation des molécules croît, la température s'élève et les forces intermoléculaires s'affaiblissent.

Lorsque la température de fusion est atteinte, toute l'énergie thermique fournie est utilisée pour vaincre les forces intermoléculaires, l'agitation thermique atteint son maximum et la température reste constante.

2-d) Qu'appelle-t-on le potentiel chimique du magnésium relatif au tronçon :

(a) : Potentiel **chimique standard** du magnésium solide $\mu_{(T)}^\ominus(Mg, sd)$

(e) : Potentiel **chimique standard** du magnésium vapeur $\mu_{(T)}^\ominus(Mg, vap)$

2-e) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques du magnésium sur chacun des paliers IJ et KL ?

Sur le palier IJ, on a un équilibre solide-liquide : $\mu_{(T_{fus}^{\ominus})}^{\ominus}(Mg, sd) = \mu_{(T_{fus}^{\ominus})}^{\ominus}(Mg, liq)$

Sur le palier KL, on a un équilibre liquide-vapeur : $\mu_{(T_{vap}^{\ominus})}^{\ominus}(Mg, liq) = \mu_{(T_{vap}^{\ominus})}^{\ominus}(Mg, vap)$

2-f) À partir de la courbe d'analyse thermique (page 2). Quelles sont les informations qui pourront être utiles si nous souhaitons tracer le diagramme des phases $p = f(\theta)$ du magnésium pur.

Les coordonnées du point de fusion ($\theta_{fus}^{\ominus}, p^{\ominus}$) et du point d'ébullition ($\theta_{eb}^{\ominus}, p^{\ominus}$).

2-g) Donner l'expression puis calculer la quantité de chaleur nécessaire pour transformer 12,16 g de magnésium de l'état solide à l'état vapeur, sur l'intervalle de température [25-1100]°C et sous la pression de 1 bar.

$$n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{M_{Mg}} = \frac{12,16}{24,31} = 0,5$$

$$Q = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 + Q_5$$

$$\begin{aligned} Q = & 0,5 \times C_p^{\ominus}(Mg, sd) \times (650 - 25) + 0,5 \times \Delta_{fus} H_m^{\ominus}(Mg, sd) \\ & + 0,5 \times C_p^{\ominus}(Mg, liq) \times (1090 - 650) + 0,5 \times \Delta_{vap} H_m^{\ominus}(Mg, liq) \\ & + 0,5 \times C_p^{\ominus}(Mg, vap) \times (1100 - 1090) \end{aligned}$$

Application numérique :

$$\begin{aligned} Q = & 0,5 \times 24,87 \times 10^{-3} \times (650 - 25) + 0,5 \times 8,954 \\ & + 0,5 \times 30,96 \times 10^{-3} \times (1090 - 650) + 0,5 \times 127,4 + 0,5 \times 20,8 \times 10^{-3} \times (1100 - 1090) \\ = & 82,86 \text{ kJ} \end{aligned}$$

Problème : équilibre liquide-vapeur

Les températures et les enthalpies molaires standards de vaporisation du zinc liquide et du magnésium liquide sont :

	$\theta_{vap}^{\ominus}$	$\Delta_{vap} H_m^{\ominus}$
Unité	°C	kJ.mol ⁻¹
Mg	1090	127,40
Zn	907	115,33

Considérons un mélange Mg-Zn liquide idéal à l'équilibre avec leur phase vapeur supposée parfaite à la température 977°C et sous une pression $p = 1$ bar.

Établir l'expression puis calculer la composition à l'équilibre de :

1) La phase liquide x_{Zn} .

$\begin{cases} p_{Mg} = x_{Mg} \times p_{Mg}^{\sigma} & (1) \\ p_{Zn} = x_{Zn} \times p_{Zn}^{\sigma} & (2) \\ x_{Mg} + x_{Zn} = 1 & (3) \\ y_{Mg} + y_{Zn} = 1 & (4) \end{cases}$ (1) + (2) $\Rightarrow p = p_{Mg} + p_{Zn} = x_{Mg} \times p_{Mg}^{\sigma} + x_{Zn} \times p_{Zn}^{\sigma}$ De (3) $\Rightarrow p = (1 - x_{Zn}) \times p_{Mg}^{\sigma} + x_{Zn} \times p_{Zn}^{\sigma}$ $p = p_{Mg}^{\sigma} + x_{Zn} \times (p_{Zn}^{\sigma} - p_{Mg}^{\sigma}) \Rightarrow x_{Zn} = \frac{p - p_{Mg}^{\sigma}}{p_{Zn}^{\sigma} - p_{Mg}^{\sigma}}$ Détermination de la pression de vapeur saturante des corps purs : De la relation de Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{T \times (V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq})}$	$\Rightarrow \begin{cases} V_m^{*,vap} \gg V_m^{*,liq} \Rightarrow V_m^{*,vap} - V_m^{*,liq} = V_m^{*,vap} \\ V_m^{*,vap} = \frac{R \times T}{p} \end{cases}$ Relation de Clausius-Clapeyron : $\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times p$ $\Rightarrow \frac{dp}{p} = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times dT$ Intégration : $\int_{p^{\ominus}}^{p^{\sigma}} \frac{dp}{p} = \int_{T_i^{\ominus}}^T \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R \times T^2} \times dT \Rightarrow$ $Ln\left(\frac{p_i^{\sigma}}{p^{\ominus}}\right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R} \times \left(\frac{1}{T_i^{\ominus}} - \frac{1}{T}\right)$ $p_i^{\sigma} = p^{\ominus} \times \exp\left[\frac{\Delta_{vap} H_m^{\ominus}}{R} \times \left(\frac{1}{T_i^{\ominus}} - \frac{1}{T}\right)\right]$
---	---

Pour le magnésium pur :

$$p_{Mg}^{\sigma} = 1 \times \exp\left[\frac{127,4}{8,314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{(1090 + 273)} - \frac{1}{(977 + 273)}\right)\right] = 0,36 \text{ bar}$$

Pour le zinc pur

$$p_{Zn}^{\sigma} = 1 \times \exp\left[\frac{115,33}{8,314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{(907 + 273)} - \frac{1}{(977 + 273)}\right)\right] = 1,93 \text{ bar}$$

$$x_{Zn} = \frac{1 - 0,36}{1,93 - 0,36} = 0,41$$

2) La phase vapeur y_{Zn} .

$\begin{cases} p_{Mg} = x_{Mg} \times p_{Mg}^{\sigma} & (1) \\ p_{Zn} = x_{Zn} \times p_{Zn}^{\sigma} & (2) \\ x_{Mg} + x_{Zn} = 1 & (3) \\ y_{Mg} + y_{Zn} = 1 & (4) \end{cases}$	$y_{Zn} = \frac{p_{Zn}}{p} = \frac{x_{Zn} \times p_{Zn}^{\sigma}}{p}$ $y_{Zn} = \frac{0,41 \times 1,93}{1} = 0,79$
--	--

Problème : diagramme d'équilibre solide-liquide

Le diagramme de cristallisation du binaire zinc (Zn) – magnésium (Mg), sous une pression de 1 bar, donné sur les figures 1-a et 1-b du document annexe, montre l'existence de plusieurs composés définis.

1) Déterminer les formules des composés C₁ et C₂.

Composé C₁ : Mg_uZn_v $x_{Zn} = \frac{v}{v+u} = 0,282 \Rightarrow v = 0,282 \times (v+u) \Rightarrow$ $v \times (1 - 0,282) = 0,282 \times u \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,718}{0,282} = 2,55 = \frac{51}{20}$ La formule : Mg₅₁Zn₂₀	Composé C₂ : Mg_uZn_v $x_{Zn} = \frac{v}{v+u} = 0,667 \Rightarrow v = 0,667 \times (v+u) \Rightarrow$ $v \times (1 - 0,667) = 0,667 \times u \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,333}{0,667} = \frac{1}{2}$ La formule : MgZn₂
Les réponses : Mg₁₃Zn₁₅ ; Mg₃₅₉Zn₁₄₁ ; Mg₅Zn₂ et Mg₁₀₀Zn₃₉ sont acceptées	

2) Indiquer la nature de fusion du composé défini C_1 .

Le composé $C_1 = (Mg_{51}Zn_{20})$ est à fusion non congruente.

3) Donner la nature des phases et leur contenu dans les domaines numérotés de (I) à (III) sur la figure 1-a, du document annexe.

Domaine (I) : α solution solide de Zn dans Mg.

Domaine (II) : liquide et $Mg_{20}Zn_{51}(sd)$

Domaine (III) : $Mg_{11}Zn_{20}(sd)$ et $Zn(sd)$

4) Écrire les équations des transformations qui ont lieu aux températures 614,1 K et 614,2 K.

À 614,1 K : $liquide(E) = Mg_{51}Zn_{20}(sd) + Mg_{12}Zn_{13}(sd)$

À 614,2 K : $\alpha(x_{Zn}^{sd} = 0,03) + liquide(P) = Mg_{51}Zn_{20}(sd)$

5) Donner les noms de ces transformations.

À 614,1 K : eutectique

À 614,2 K : péritectique

6) On refroidit 10 g d'un mélange de composition 73 % massique en zinc de 850 K jusqu'à 600 K.

6-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange.

Point représentatif du mélange dans le diagramme :

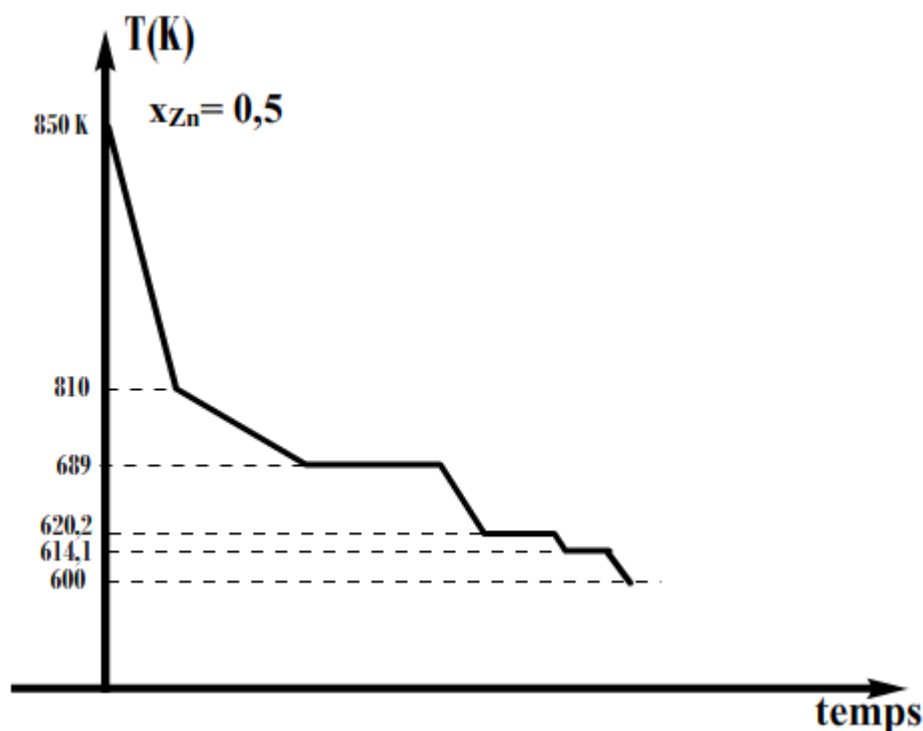
$$w_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{m_{Mg} + m_{Zn}} = 0,73$$

$$\text{Pour 10 g de mélange} \rightarrow m_{Zn} = 7,3 \text{ g} \rightarrow n_{Zn} = \frac{m_{Zn}}{M_{Zn}} = \frac{7,3 \text{ g}}{65,38 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,11 \text{ mol}$$

$$\rightarrow m_{Mg} = 2,7 \text{ g} \rightarrow n_{Mg} = \frac{m_{Mg}}{M_{Mg}} = \frac{2,7 \text{ g}}{24,31 \text{ g.mol}^{-1}} = 0,11 \text{ mol}$$

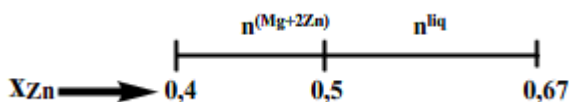
$$x_{Zn} = \frac{n_{Zn}}{n_{Mg} + n_{Zn}} = \frac{0,11}{0,11 + 0,11} = 0,5$$

La courbe d'analyse thermique :



6-b) Calculer la quantité de matière de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 750 K.

À la température 750 K, les phases présentes sont : liquide et $\text{MgZn}_{2(\text{sd})}$



La règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{n^{liq}}{n^{(Mg+2Zn)}} = \frac{0,67 - 0,5}{0,5 - 0,42} = \frac{0,17}{0,08} = 2,13 \\ n^{liq} + n^{(Mg+2Zn)} = 0,22 \text{ mol} \end{cases} \Rightarrow \begin{cases} n^{liq} = 2 \times n^{(Mg+2Zn)} \\ n^{liq} + n^{(Mg+2Zn)} = 0,22 \text{ mol} \end{cases}$$

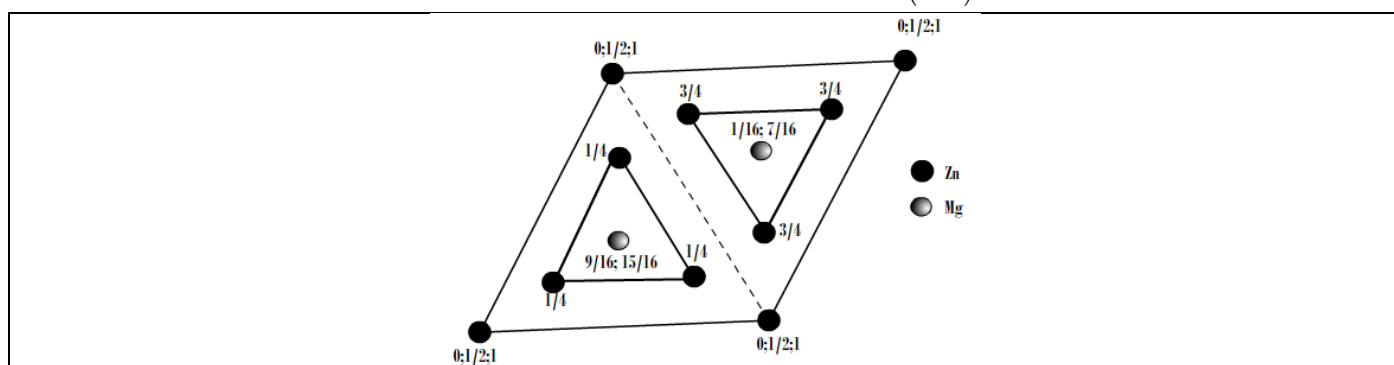
$$\begin{cases} n^{liq} = 0,149 \text{ mol} \\ n^{(Mg+2Zn)} = 70,29 \times 10^{-3} \text{ mol} \end{cases}$$

$$n_{\text{MgZn}_2} = \frac{n^{(Mg+2Zn)}}{3} = \frac{70,29 \times 10^{-3}}{3} = 23,43 \times 10^{-3} \text{ mol}$$

Problème : cristallographie

Le solide C_2 cité dans le problème précédent, cristallise dans le système hexagonal de paramètres : $a = 522 \text{ pm}$ et $c = 857 \text{ pm}$ dont la représentation en perspective est donnée sur la **figure de la page 4/4** du document annexe.

1) Représenter la projection de la maille et de son contenu sur le plan $(\vec{a}, \vec{b})$.



2) Déterminer la formule traduisant le contenu de la maille.

$$n_{\text{atom}}(\text{Zn}) = 8 \times \frac{1}{8} + 4 \times \frac{1}{4} + 6 = 8$$

$$n_{\text{atom}}(\text{Mg}) = 4 \times 1 = 4$$

La formule cristallographique : Mg_4Zn_8

3) Dédire le nombre d'unités formulaires C_2 par maille.

Nombre d'unité formulaire : $4(\text{MgZn}_2)$

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

La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Zn}) \times M_{\text{Zn}} + n_{\text{atom}}(\text{Mg}) \times M_{\text{Mg}}}{N_A \times a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2}}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{8 \times 65,38 + 4 \times 24,3}{6,02 \times 10^{23} \times (522 \times 10^{-10})^2 \times 857 \times 10^{-10} \times \frac{\sqrt{3}}{2}} = 5,09 \text{ g.cm}^{-3}$$

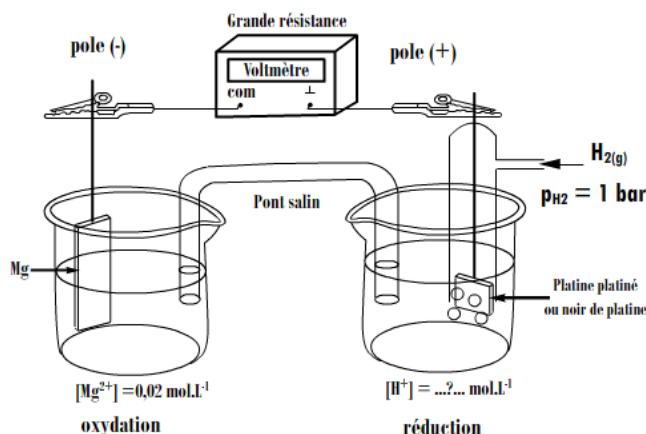
Problème : électrochimie

Une lame de magnésium plongeant dans une solution contenant des ions Mg^{2+} de concentration $0,02 \text{ mol.L}^{-1}$ est reliée à une électrode à hydrogène (non standard) caractérisée par $p(H_2) = 1 \text{ bar}$ et une solution acide de pH inconnu.

La force électromotrice de la pile ainsi obtenue est de $E = 2,24 \text{ V}$ à 298 K .

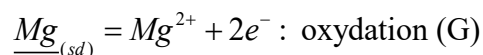
1) Schématiser avec toutes les indications utiles, la cellule électrochimique permettant de déterminer la force électromotrice de la pile sachant que l'électrode constituée par la lame de magnésium est le pôle négatif de cette pile.

Le pôle négatif de la cellule est celui qui présente le potentiel électrique le plus faible → oxydation (gauche)

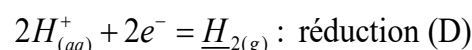


2) Écrire pour chacun des deux demi-cellules, les équations des demi-réactions qui ont tendance à se produire.

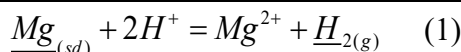
Pour la demi-cellule à gauche, c'est l'oxydation qui a tendance à se produire.



Pour la demi-cellule à droite, c'est la réduction qui a tendance à se produire.



3) Écrire l'équation-bilan (1) de la réaction d'oxydoréduction qui a tendance à se dérouler si la pile débite du courant.



4)

4-a) Établir l'expression permettant le calcul du pH inconnu de la solution acide en fonction de $E^\ominus(Mg^{2+}/Mg_{(sd)})$ et E .

$$\begin{aligned} E &= E_D - E_G = E(H^+/H_{2(g)}) - E(Mg^{2+}/Mg_{(sd)}) \\ E &= \left(E^\ominus(H^+/H_{2(g)}) - 0,059 \times pH \right) - \left(E^\ominus(Mg^{2+}/Mg_{(sd)}) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[Mg^{2+}]}{C^\ominus} \right) \right) \\ E &= -E^\ominus(Mg^{2+}/Mg_{(sd)}) - 0,0295 \times \log_{10} \left(\frac{[Mg^{2+}]}{C^\ominus} \right) - 0,059 \times pH \\ pH &= \frac{-E^\ominus(Mg^{2+}/Mg_{(sd)}) - 0,0295 \times \log_{10} \left(\frac{[Mg^{2+}]}{C^\ominus} \right) - E}{0,059} \end{aligned}$$

4-b) Calculer sa valeur.

$$pH = \frac{2,37 - 0,0295 \times \log_{10}(2 \times 10^{-2}) - 2,24}{0,059} = 3,05$$

5) Donner l'expression puis calculer l'enthalpie libre associée à la réaction (1). Conclure.

$$\Delta_r G = -n \times F \times E = -2 \times 96485 \times (2,24) = -4,33 \times 10^5 \text{ J.mol}^{-1} < 0$$

La réaction (1) est possible spontanément dans le sens direct.

6) Tracer l'allure des courbes intensité-potentiel des couples mis en jeux. Indexer.

À courant nul,

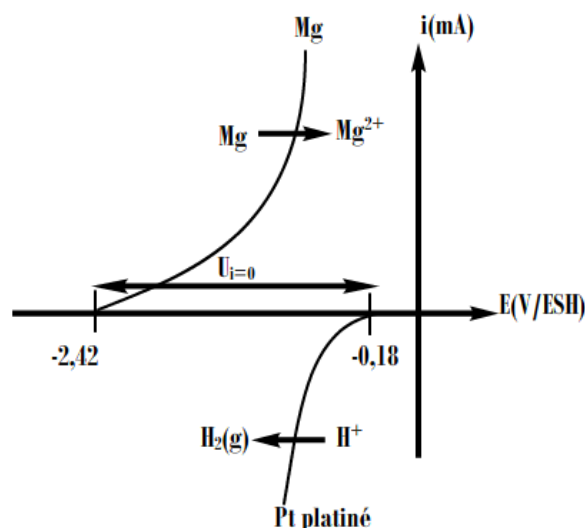
Par rapport à l'électrode standard à hydrogène, la loi de Nernst donne :

- Pour le couple ($\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}$) : $E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = E^\ominus(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) - 0,059 \times pH$

$$E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) = -0,059 \times 3 = -0,18 \text{ V}$$

- Pour le couple ($\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(sd)}$) : $E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(sd)}) = E^\ominus(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(sd)}) + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{[\text{Mg}^{2+}]}{C^\ominus} \right)$

$$E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(sd)}) = -2,37 + \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{0,02}{1} \right) = -2,42 \text{ V}$$



7) Repérer sur la courbe la force électromotrice développée par cette pile. Justifier la réponse.

La différence de potentiel développée par la cellule constitue sa tension à vide (à courant nul) correspondant simplement à la force électromotrice :

$$U_{(i=0)} = E = E(\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}) - E(\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}_{(sd)}) = -0,18 + 2,42 = 2,24 \text{ V}$$

8) Que peut-on dire des concentrations des ions H^+ , Mg^{2+} et de la force électromotrice lorsque la pile débite du courant ?

La réaction d'équation bilan (1) se produit spontanément. $\text{Mg}_{(sd)} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Mg}^{2+} + \text{H}_{2(g)}$

- La concentration en $[\text{Mg}^{2+}]$ augmente.
- La concentration en $[\text{H}^+]$ diminue.
- La force électromotrice E diminue.

La cellule se décharge avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit finalement atteint.

9) Comment évoluent les courbes $i = f(E)$ au fur et à mesure que la pile débite du courant ? Justifier la réponse.

Lorsque la pile débite, la concentration en oxydant Mg^{2+} à l'anode augmente $\rightarrow$ (le potentiel à l'anode augmente), on aura un décalage de la vague anodique vers la droite.

La concentration en oxydant H^+ diminue à la cathode, le potentiel à la cathode diminue, on aura un décalage de la vague cathodique vers la gauche.

FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Cette épreuve comporte 16 pages + 2 pages vides.
- 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.
- Dans tout le sujet, à chaque fois qu'il est demandé la structure de Cram d'une substance, seuls les centres asymétriques seront représentés selon Cram.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 18 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 18, 2 sur 18,, 18 sur 18.

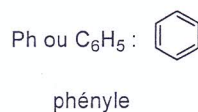
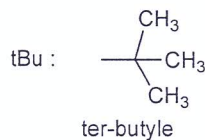
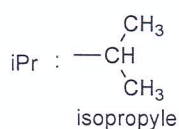
Concours Physique-Chimie

Chimie organique

Notations et données numériques

Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Cl = 17, Br = 35.

Dans tout le sujet, on utilise les notations suivantes :

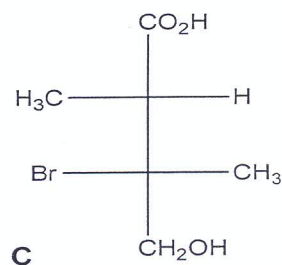
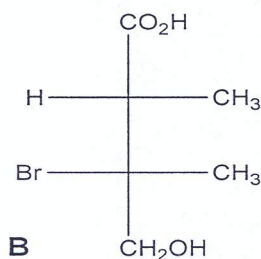
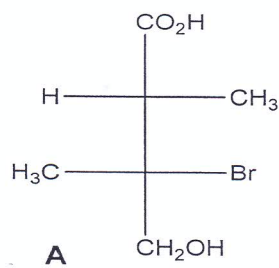


Problème 1 (6 points)

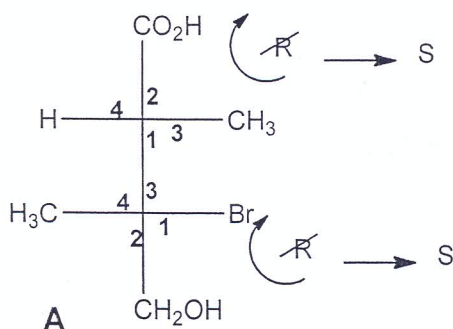
Ce problème comporte deux parties indépendantes

Première partie

On considère les trois structures suivantes, **A**, **B** et **C**.



- 1- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **A** (réponses justifiées) et en déduire son nom complet d'après la nomenclature internationale.



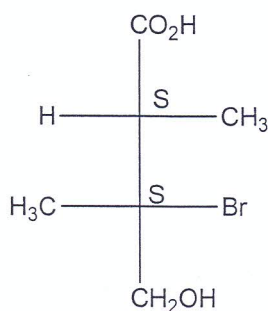
A : (2S,3S)

Acide (2S,3S)-3-bromo-2,3-diméthylbutanoïque.

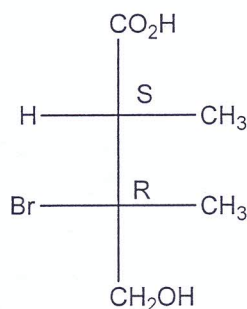
Configurations absolues : 0,5 x 2. Nomenclature : 0,5.

- 2- Déterminer les relations stéréoisomériques entre les différents couples de stéréoisomères (A,B), (A,C) et (B,C). Les réponses doivent être justifiées.

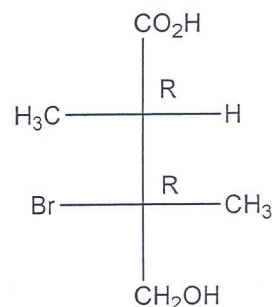
Les configurations absolues des carbones asymétriques de **B** et **C**, peuvent être déterminées facilement par simple comparaison avec celles des carbones asymétriques de **A** :



A : (2S,3S)



B : (2S,3R)



C : (2R,3R)

Donc d'après les configurations absolues des différents carbones asymétriques, on obtient :

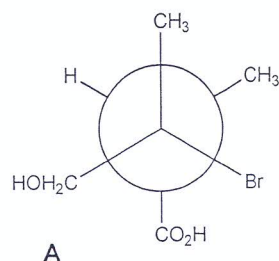
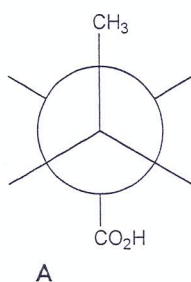
(A,B) : diastéréoisomères (inversion partielle des configurations absolues)

(A,C) : énantiomères (inversion totale des configurations absolues)

(B,C) : diastéréoisomères (inversion partielle des configurations absolues)

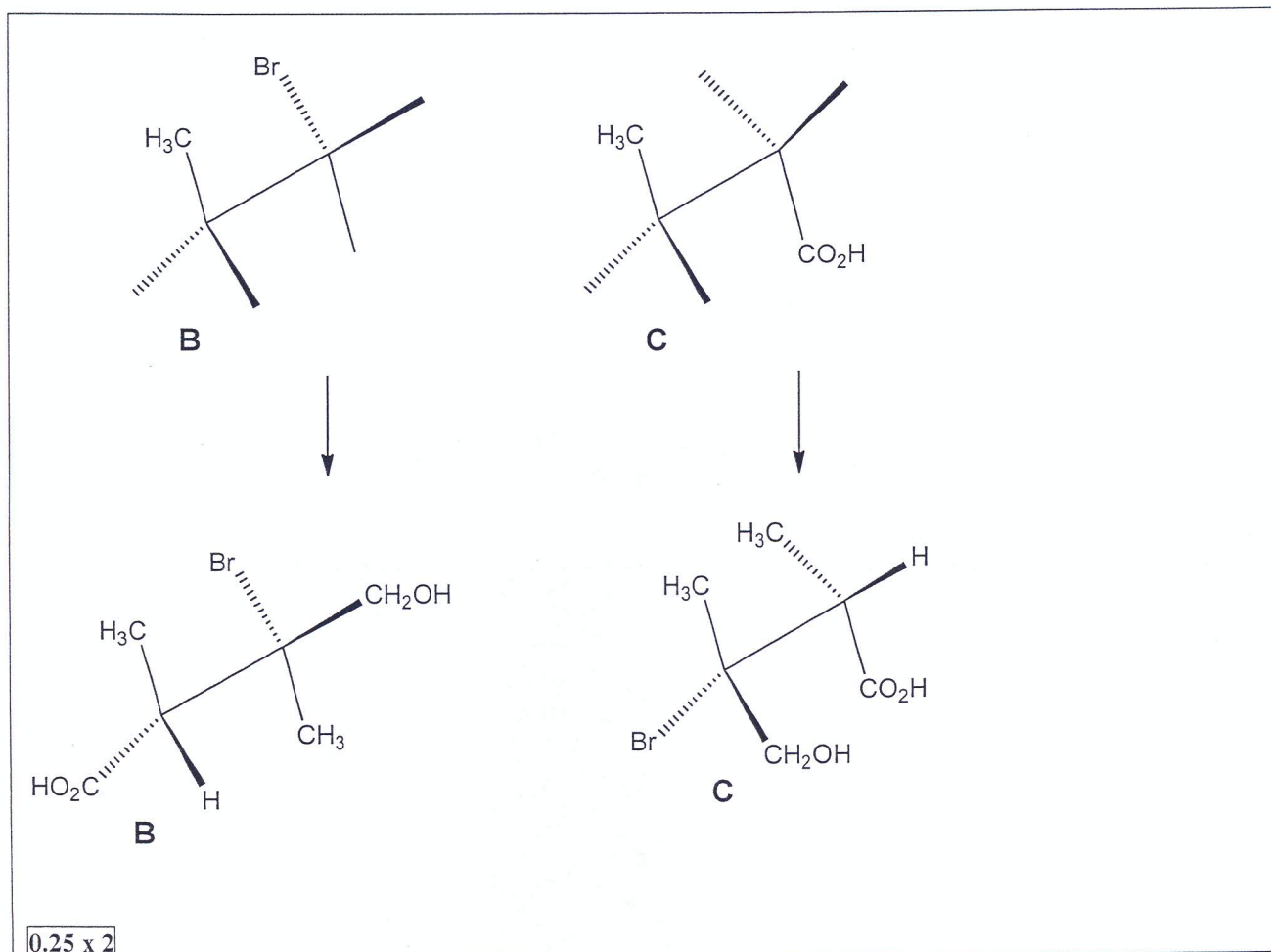
Relations : 0,25 x 3. Justifications : 0,25 x 3

- 3- Représenter une projection de Newman de **A** en complétant le modèle suivant :



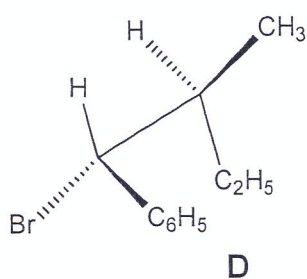
0,5

- 4- Compléter les représentations de Cram suivantes :

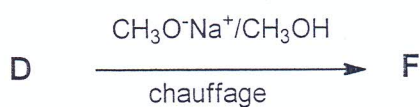


Deuxième partie

On considère maintenant le composé **D** représenté ci-dessous :



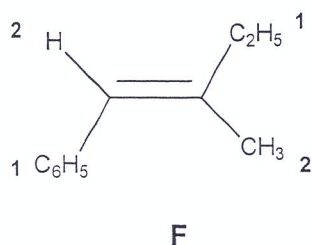
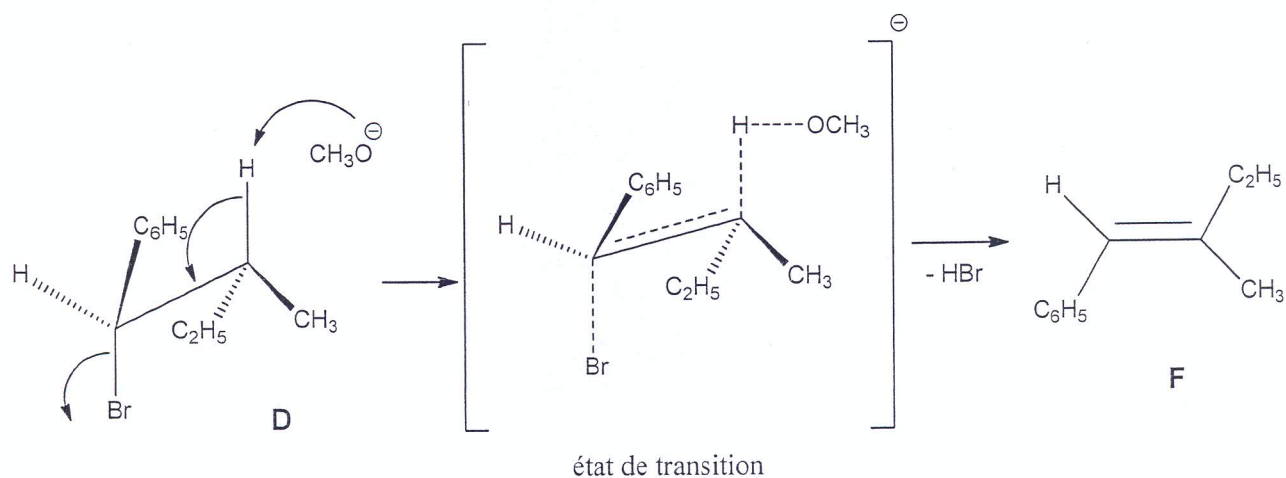
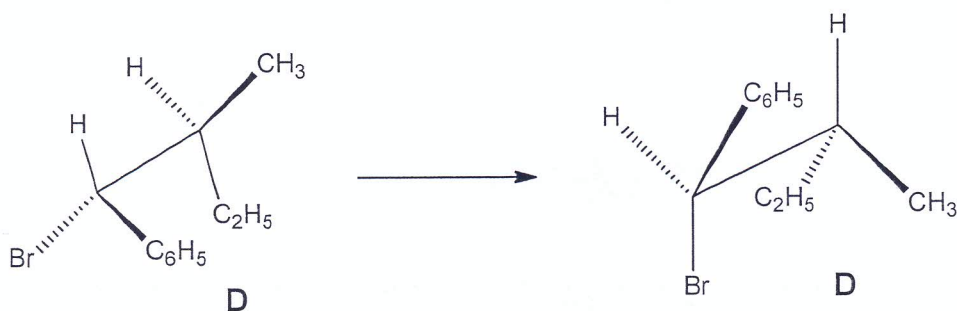
Le traitement de **D** par une base forte en milieu alcoolique à température élevée, conduit à la suite d'une réaction stéréospécifique, au composé **F** ($C_{11}H_{14}$)



- 5- Détailler le mécanisme de la réaction et en déduire la structure de **F** et sa configuration géométrique.

D'après la formule brute de **F**, il s'agit d'une réaction d'élimination. Comme elle est stéréospécifique, c'est donc un mécanisme E2.

Il faut d'abord placer les deux groupes partants, en positions anti-parallèles.

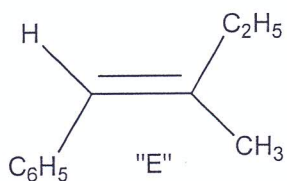
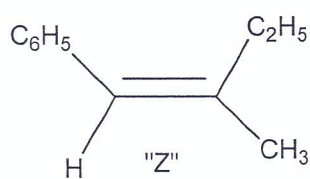


F est donc configuré "E"

Mécanisme : 1. Structure de **F** : 0,25. Configuration : 0,25

- 6- Donner les structures des alcènes obtenus dans le cas d'un mécanisme d'ordre 1. Indiquer la relation stéréoisomérique entre eux.

Dans le cas d'un mécanisme E1, la réaction n'étant pas stéréospécifique, elle conduit à un mélange de stéréoisomères « Z » et « E »

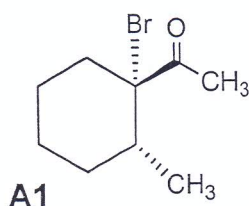


Les deux alcènes obtenus sont des diastéréoisomères.

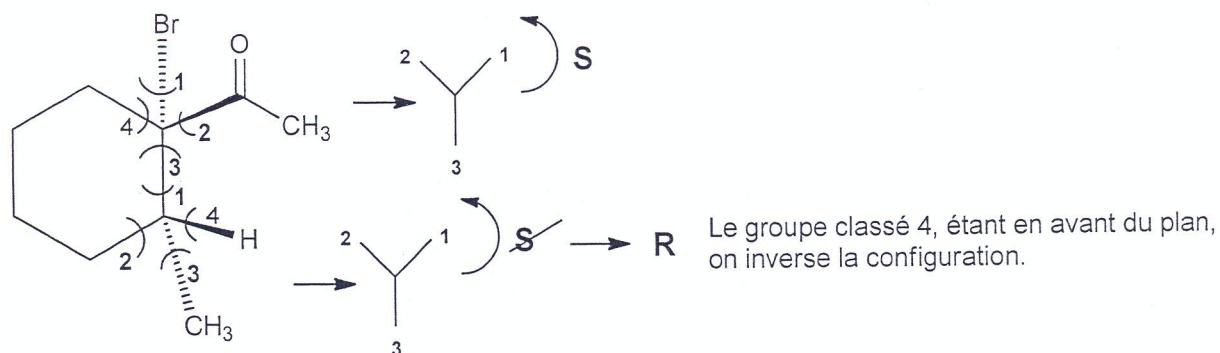
Structures 0,25. Relation 0,25

Problème 2 (6,5 points)

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

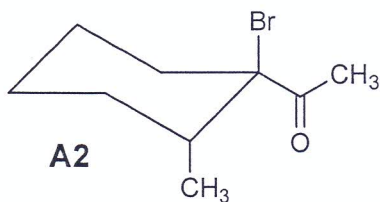


1- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **A1**.

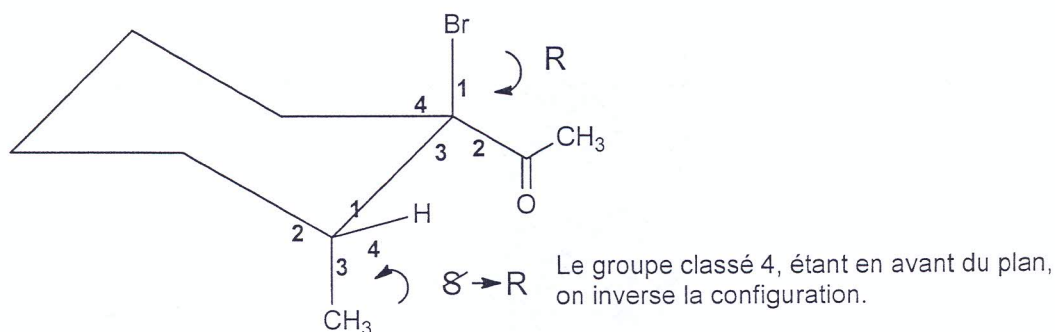


0,25 x 2

- 2- Déterminer la relation stéréoisomérique entre **A1** et **A2**, représenté ci-dessous. (La réponse doit être justifiée)



A1 et **A2** ayant les mêmes formules planes, on détermine les configurations absolues des carbones asymétriques de **A2**.



A2 : 1R,2R

Conclusion : **A1** (1S,2R), **A2** (1R,2R). **A1** et **A2**, sont donc des diastéréoisomères.

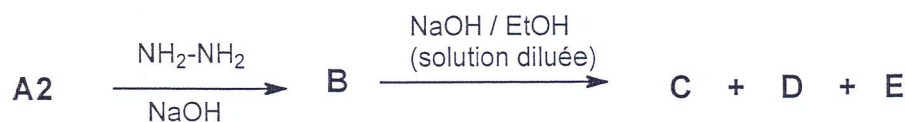
Relation : 0,25. Justification : 0,5.

- 3- Un mélange constitué de 50% de **A1** et 50% de **A2**, peut-il avoir un pouvoir rotatoire ? Expliquer.

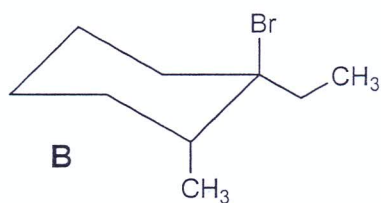
Oui, car ce n'est pas un mélange racémique.

Réponse : 0,25. Explication : 0,25.

On fait subir à **A2** la filiation réactionnelle suivante :

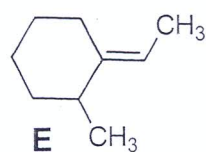
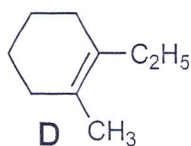
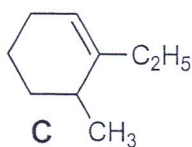
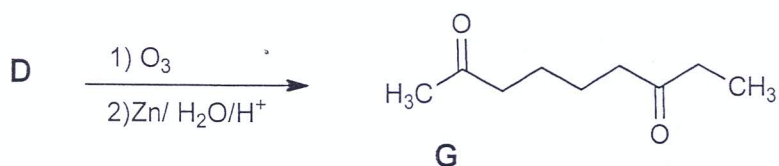
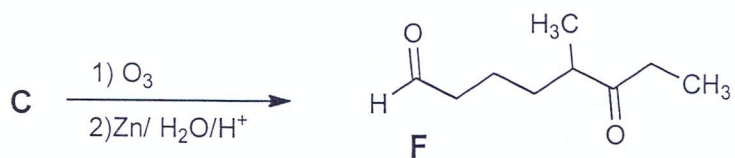


- 4- Donner la structure spatiale (forme chaise) de **B**



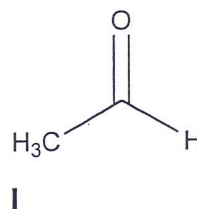
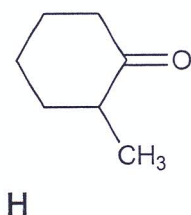
0,25

5- Donner les structures semi-développées planes de **C**, **D** et **E**, sachant que l'ozonolyse en milieu réducteur de ces trois alcènes, conduit aux structures **F**, **G**, **H** et **I** :



0,25 x3

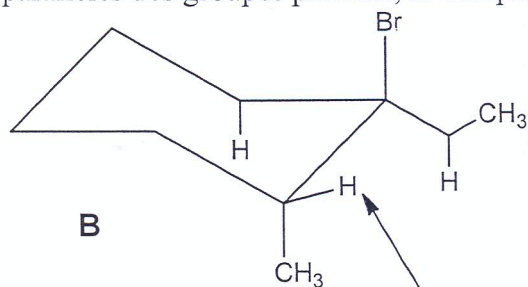
6- Donner les structures planes de **H** et **I**.



0,5 x 2

7- Indiquer en justifiant la réponse, l'ordre de la réaction ayant conduit à **C**, **D** et **E**.

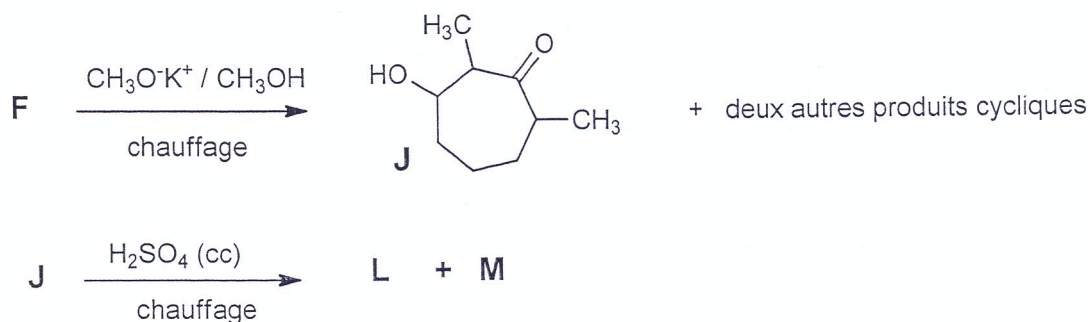
Seul le mécanisme E1 peut donner les trois produits, le mécanisme E2 impose les positions anti-parallèles des groupes partants, le composé **D**, ne pourra alors pas être obtenu.



E2 impossible pour cet atome d'hydrogène car il n'est pas en position anti-parallèle avec Br

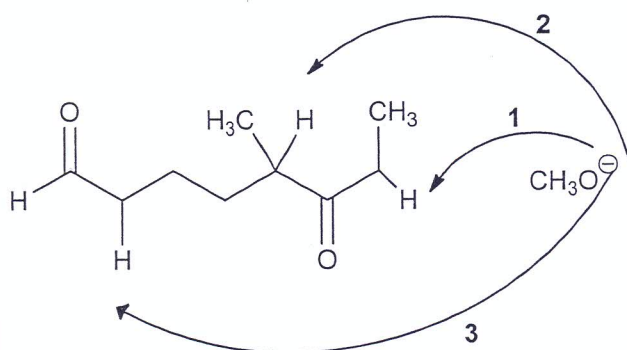
Ordre : 0,25. Justification : 0,5.

Le traitement de **F** par une base forte en solution alcoolique à température élevée, conduit à trois composés, dont la structure **J**, qui se déshydrate facilement en milieu acide à haute température, pour conduire aux deux composés cycliques **L** et **M**, tous deux de même formule brute.

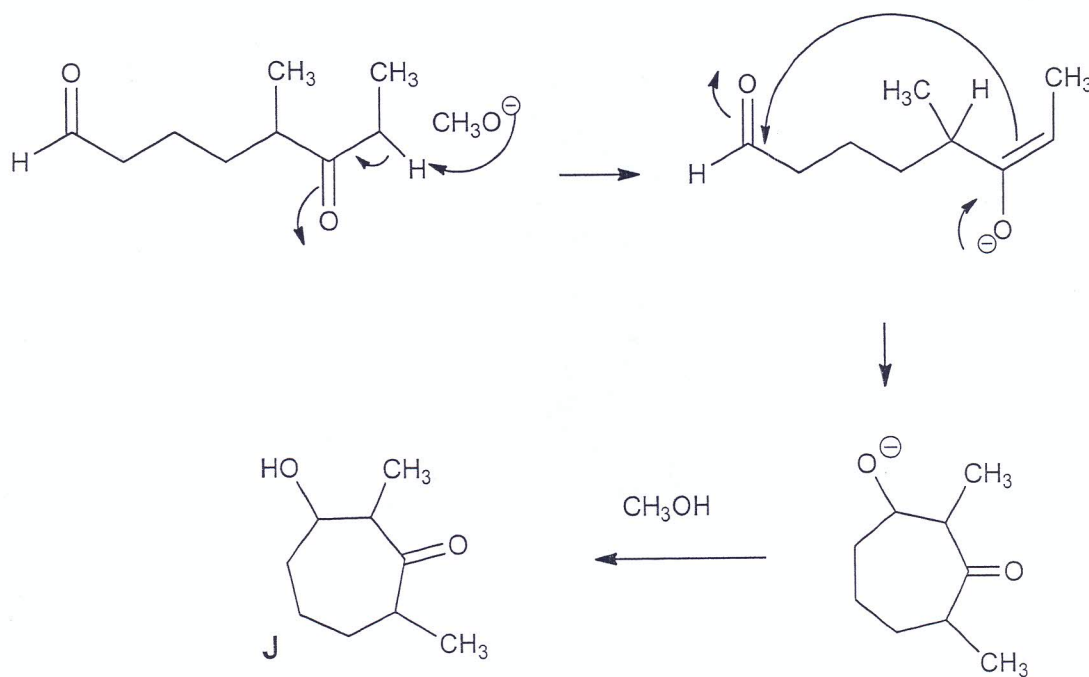


8- Détailler le mécanisme de formation de **J**.

La base CH_3O^- , a trois possibilités d'attaque sur **F** :

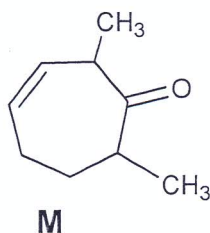
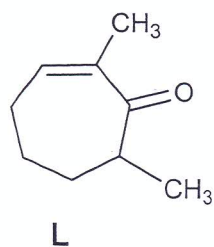


Seule l'attaque 1, conduit au composé **J** :



Mécanisme : 1,25

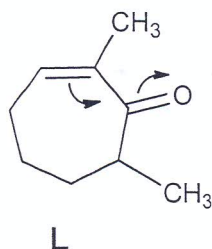
9- Donner les structures planes de **L** et **M**, sachant que **L** est obtenu majoritairement.



0,25 x 2

10- Expliquer l'abondance relative de **L**.

L est obtenu majoritairement, car stabilisé par conjugaison (cétone α,β -insaturée) et alcène le plus substitué (règle de Zaytzev).



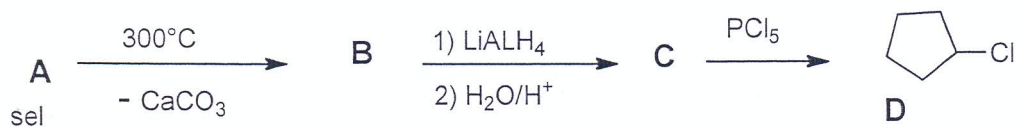
0,25

Problème 3 (7,5 points)

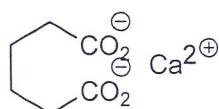
Synthèse de 1,2-diols syn et anti

La synthèse se fait en plusieurs étapes :

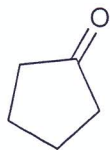
Première étape :



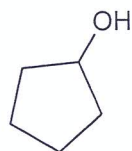
1- Déterminer les structures planes de **A**, **B** et **C**.



A



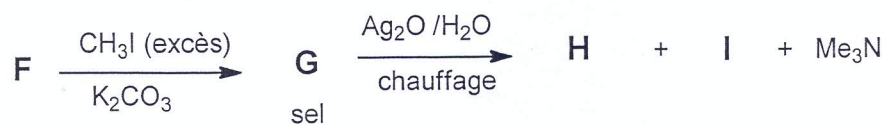
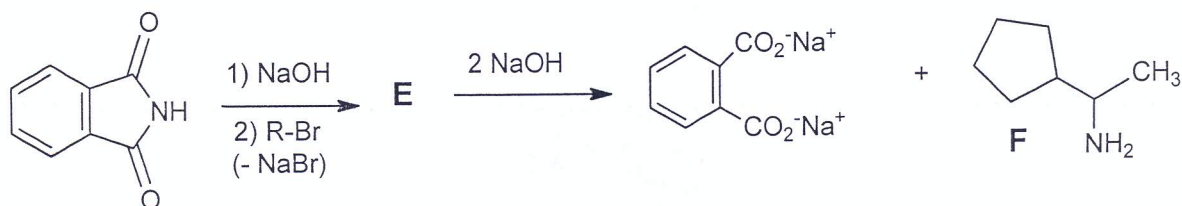
B



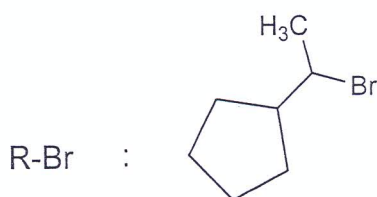
C

0,5 x 3

Par ailleurs, le composé **B** peut être obtenu d'une deuxième manière, mais avec un rendement très faible :



2- Déterminer la formule plane du dérivé halogéné R-Br.



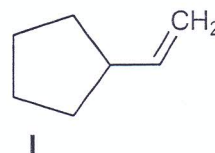
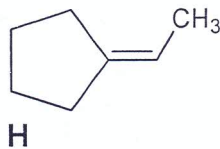
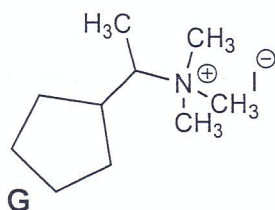
0,5

3- En déduire celle de **E**.



0,5

4- Déterminer les structures planes des composés **G**, **H** et **I**.



0,25 x 2

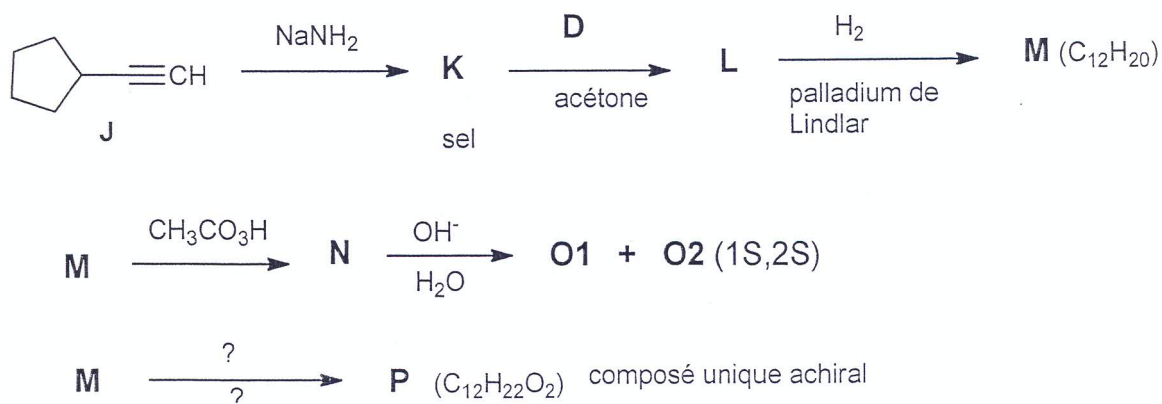
5- Expliquer pourquoi **B** est obtenu en très faibles quantités avec la deuxième méthode.

B est obtenu en très faibles quantités, car il est obtenu à partir de l'alcène le plus substitué **H**, qui est minoritaire dans le cas de l'élimination de Hoffmann (anti-zaytzev) .

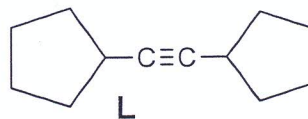
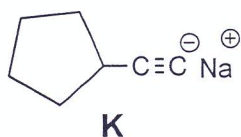
0,5

Deuxième étape

On réalise à partir de l'alcyne **J**, la séquence réactionnelle suivante :

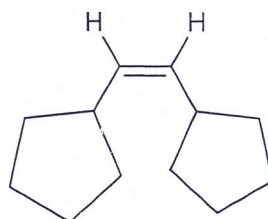


6- Donner les structures planes de **K** et **L**.



0,25 x 2

7- Déterminer la structure de **M** en respectant sa configuration géométrique (Z ou E).



M
(configuré "Z")

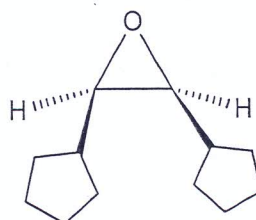
0,5

8- Justifier le choix de la configuration.

M est configuré « Z », car l'addition de H_2 sur un alcène est une addition Syn.

0,25

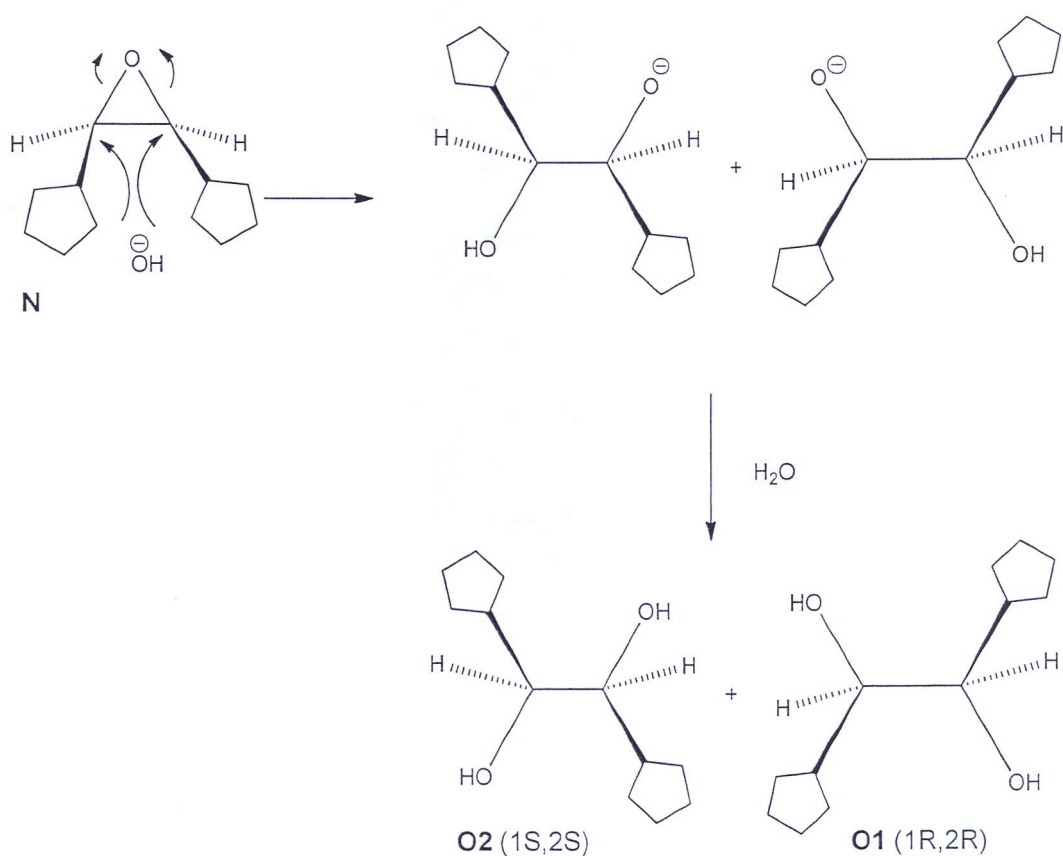
9- Déterminer la structure spatiale de Cram de **N**.



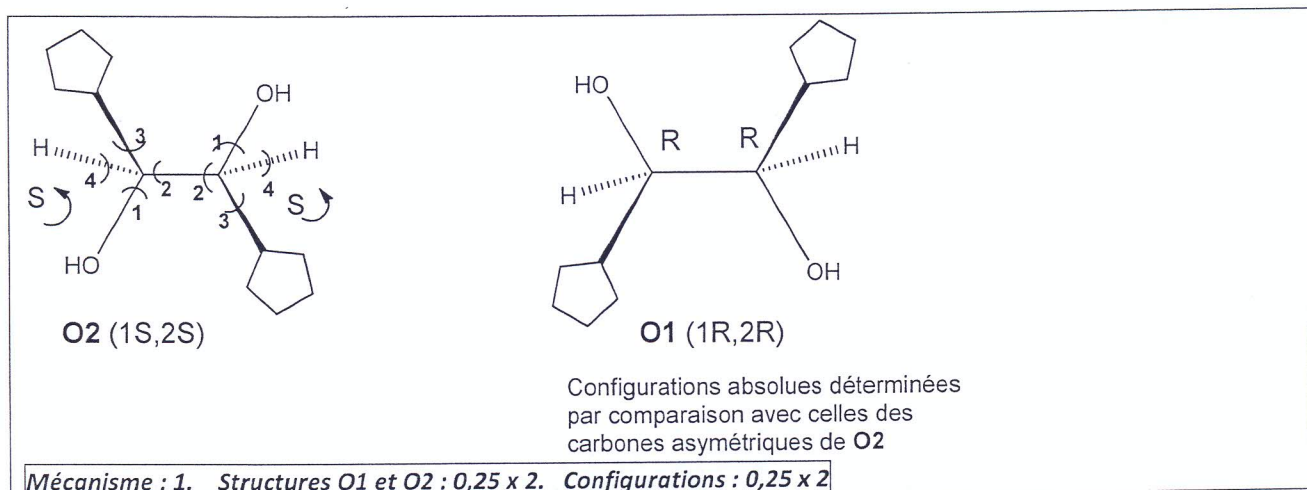
N

0,5

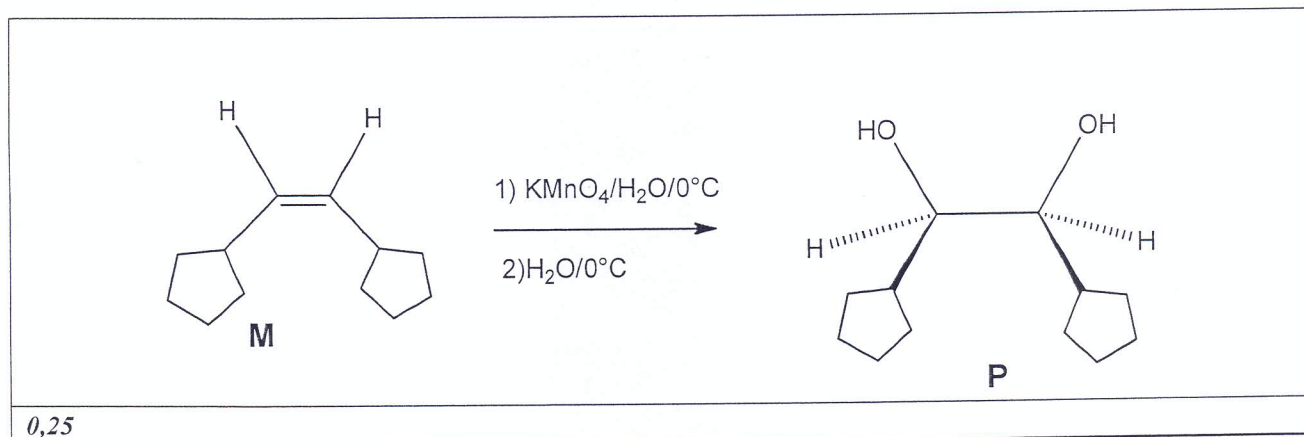
10- Déterminer à partir du mécanisme de la réaction, les structures de Cram de **O1** et **O2**. (Les configurations absolues des carbones asymétriques doivent être justifiées).



Justification des configurations



11- Proposer le réactif et les conditions nécessaires pour obtenir le composé **P** à partir de **M**.
Donner la structure de Cram de **P**.



Fin

