

REPUBLIQUE TUNISIENNE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique,

des Technologies de l'Information et de la Communication

Concours Nationaux d'Entrée
aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2014



الجمهورية التونسية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

و تكنولوجيا المعلومات و الاتصال

المناظرات الوطنية للدخول

الى مراحل تكوين المهندسين

دورة 2014

PARTIE II : CHIMIE INORGANIQUE

CORRECTION

CONCOURS

Biologie et Géologie 2014

NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

L'état physique des constituants chimiques est noté :

(sd) solide ; (liq) liquide ; (g) ou (vap) gazeux et (aq) en solution aqueuse.

- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J.s}$.
- Numéros atomiques Z de : l'oxygène : $O = 8$ et l'hydrogène : $H = 1$.
- Masses molaires atomiques M (en g.mol^{-1}) de : l'oxygène : $O = 16,0$; de l'hydrogène : $H = 1,0$; du fer : $Fe = 55,8$; du potassium : $K = 39,1$ et du manganèse : $Mn = 54,9$.
- Produit de solubilité de l'hydroxyde de fer (II) à 298 K : $K_s (\text{Fe}(\text{OH})_2) = 10^{-15}$.
- Potentiels standard d'oxydoréduction, en milieu acide, à 298 K :

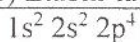
Couple redox	$E^\circ(\text{V})$
$\text{MnO}_4^- (\text{aq}) / \text{Mn}^{2+} (\text{aq})$	1,510
$\text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq}) / \text{H}_2\text{O} (\text{liq})$	1,776
$\text{O}_2 (\text{g}) / \text{H}_2\text{O}_2 (\text{aq})$	0,682

- Conversion :

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

PROBLÈME I : ATOMISTIQUE ET LIAISONS CHIMIQUES (1,25 PTS)

1) Établir la structure électronique de l'atome d'oxygène dans son état fondamental.



0,5

2) Donner le schéma de Lewis des molécules suivantes : dioxygène O_2 , eau H_2O et peroxyde de dihydrogène (ou eau oxygénée) H_2O_2 .

Molécule	O_2	H_2O	H_2O_2
Schéma de Lewis	$\text{O}=\text{O}$	$\text{H}-\text{O}-\text{H}$	$\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$

0,25

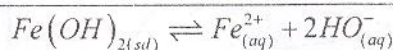
0,25

0,25

PROBLÈME II : SOLUBILITÉ ET PRÉCIPITATION (2,00 PTS)

En présence d'ions hydroxyde OH^- , les ions Fe^{2+} précipitent sous forme d'hydroxyde solide $Fe(OH)_2$.

1) A partir de quelle concentration en Fe^{2+} apparait le précipité si le pH du milieu est maintenu constant et égal à 9 ?



0,25

$$K_s = [Fe^{2+}_{(aq)}] \times [HO^{-}_{(aq)}]^2 \Rightarrow [Fe^{2+}_{(aq)}] = \frac{K_s}{[HO^{-}_{(aq)}]^2}$$

0,25

$$pH = 9 \Rightarrow [H^{+}_{(aq)}] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HO^{-}_{(aq)}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

0,25

d'où

$$[Fe^{2+}_{(aq)}] = \frac{10^{-15}}{10^{-10}} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

0,25

2) Calculer la masse (en grammes) d'hydroxyde $Fe(OH)_2$ solide précipité si on impose à une solution décimolaire ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) en Fe^{2+} un pH égal à 9. Faire le calcul pour 1L de solution.

Si on impose $pH=9$, les ions Fe^{2+} précipitent sous forme $Fe(OH)_{2(s)}$. La quantité de Fe^{2+} restante est telle que $[Fe^{2+}] = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$; donc pratiquement tout le fer précipite, soit $0,1 \text{ mol}$ de $Fe(OH)_{2(s)}$ par litre de solution.

0,5

La masse molaire de $Fe(OH)_2$ est $M = 55,8 + 32 + 2 = 89,8 \text{ g.mol}^{-1}$, donc le précipité est $8,98 \text{ g.L}^{-1}$.
Pour 1L de solution : le précipité est $8,98 \text{ g}$

0,5

4-b) Indiquer comment, dans ce dosage, on peut repérer l'équivalence.

La fin du dosage est indiquée par la coloration de la solution par la première goutte en excès de KMnO_4 .

0,5

4-c) Déterminer la concentration C_1 de la solution initiale d'eau oxygénée.

D'après la réaction on a : $5 \times C_2 \times 10 = 2 \times 2 \times 10^{-2} \times 9,7$

$$\text{D'où } C_2 = \frac{2 \times 2 \times 10^{-2} \times 9,7}{5 \times 10} = 0,776 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

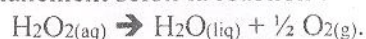
$$\text{et } C_1 = 4 \times C_2 = 3,1 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

0,5

0,5

0,5

5) L'eau oxygénée se décompose spontanément selon la réaction :



Cette réaction est quantitative (constante d'équilibre $K \approx 10^{37}$) mais très lente.

Elle peut être catalysée, par exemple, par les ions Fe^{3+} .

Cinétiquement, il s'agit d'une réaction d'ordre 1.

Dans certaines conditions (de température et de catalyse), l'expérience montre que la constante cinétique de cette réaction de décomposition est égale à $k = 2 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1}$.

5-a) Déterminer le temps au bout duquel la concentration d'une solution d'eau oxygénée passe, dans les conditions précitées, de $C_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ à $C' = 0,25 \text{ mol.L}^{-1}$.

$$\text{Ordre 1} \rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k} = \frac{0,693}{2 \times 10^{-2}} = 34,65 \text{ min}$$

$t_{1/2} \neq f(\text{concentration initiale})$

1,0

0,5

5-b) Comment appelle-t-on ce temps ?

Le temps de demi-réaction ou de demi-vie ou période

0,5

5-c) Quel est alors le volume (mesuré à 25°C et sous la pression de 1 bar) de dioxygène dégagé par la réaction de décomposition si au départ on dispose de 2 litres de la solution d'eau oxygénée ? (O_2 étant assimilé à un gaz parfait).

2L de la solution de concentration $C_0 = 0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ contient 1 mol de H_2O_2 , la quantité de O_2 susceptible d'être produite est donc :

$$n_{\text{O}_2} = 0,5 \text{ mol} ; \text{ d'où : } p \times V = n_{\text{O}_2} \times R \times T \text{ et}$$

$$V = \frac{n_{\text{O}_2} \times R \times T}{p} = \frac{0,5 \times 8,314 \times 298}{10^5} = 0,0124 \text{ m}^3 = 12,4 \text{ L}$$

1,0

1,0

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE



Concours Toutes Options Epreuve d'Informatique

Date : Mardi 03 Juin 2014 Heure : 14 H Durée : 2 H Nombre de pages : 6

Barème : PROBLEME 1 (MAPLE) : 10 points
PROBLEME 2 (ALGORITHMIQUE) : 10 points

DOCUMENTS NON AUTORISES
L'USAGE DES CALCULATRICES EST INTERDIT

PROBLEME 1 (MAPLE)

Soit f une fonction numérique à n variables réelles ($n \in \mathbb{N}$) toute fonction de \mathbb{R}^n dans \mathbb{R} telle que : $f : (x_1, x_2, \dots, x_n) \mapsto f(x_1, x_2, \dots, x_n)$. On suppose que toutes les dérivées partielles premières et secondes de f existent et continues.

L'objectif est de déterminer la liste des points critiques de f ainsi que leur nature (minimum local, maximum local, point col ou point dégénéré) s'il y en a.

Un point $U = (u_1, u_2, \dots, u_n)$ est dit critique si le vecteur gradient de f noté ∇f (avec

$\nabla f = \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}, \frac{\partial f}{\partial x_2}, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n} \right]$) s'annule en ce point. Ce qui signifie :

$$\nabla f(U) = 0 \Leftrightarrow \left[\frac{\partial f}{\partial x_1}(U) = 0, \frac{\partial f}{\partial x_2}(U) = 0, \dots, \frac{\partial f}{\partial x_n}(U) = 0 \right]$$

Pour déterminer la nature d'un point critique, il faut analyser la matrice Hessienne H de f en ce point. On définit, dans le cas général une matrice Hessienne carrée H d'ordre n par :

$$H_{i,j} = \frac{\partial^2 f}{\partial x_i \partial x_j}(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad \text{avec } 1 \leq i \leq n \text{ et } 1 \leq j \leq n$$

D'où

$$H = \begin{pmatrix} \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_1}(x_1, x_2, \dots, x_n) & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_1 \partial x_n}(x_1, x_2, \dots, x_n) \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_1}(x_1, x_2, \dots, x_n) & \dots & \frac{\partial^2 f}{\partial x_n \partial x_n}(x_1, x_2, \dots, x_n) \end{pmatrix}$$

REPUBLIQUE TUNISIENNE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche
Scientifique,

des Technologies de l'Information et de la Communication

Concours Nationaux d'Entrée
aux Cycles de Formation d'Ingénieurs
Session 2014



الجمهورية التونسية

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

و تكنولوجيا المعلومات و الاتصال

المناظرات الوطنية للدخول

الى مراحل تكوين المهندسين

دورة 2014

PARTIE I : CHIMIE ORGANIQUE

CORRECTION

CONCOURS

Biologie et Géologie 2014

PARTIE I : CHIMIE ORGANIQUE

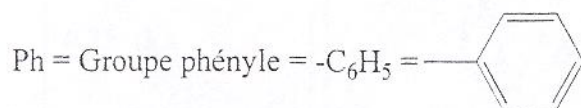
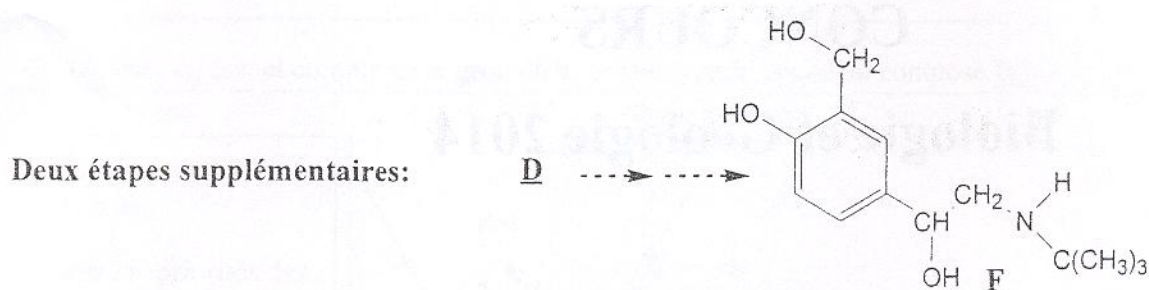
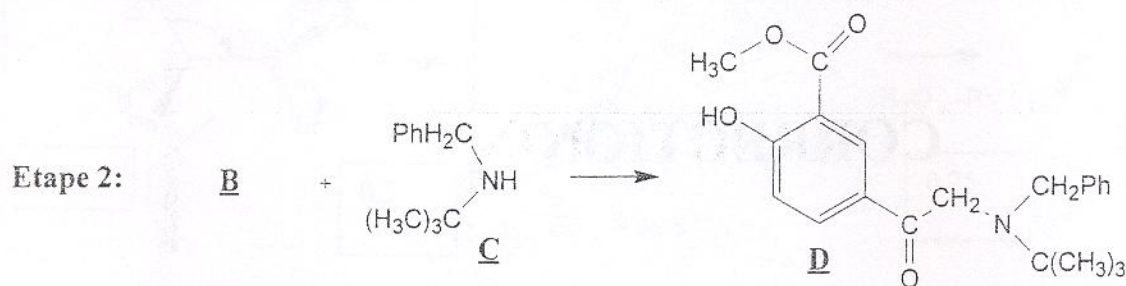
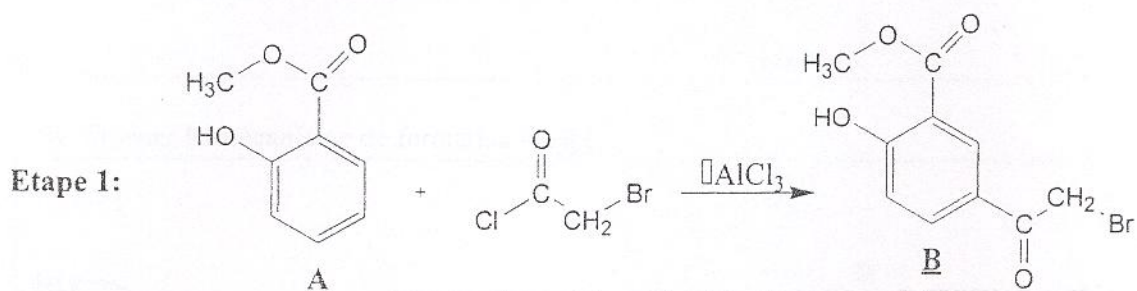
Données :

Élément	H	C	N	O	Br
Numéro atomique Z	1	6	7	8	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	79,9

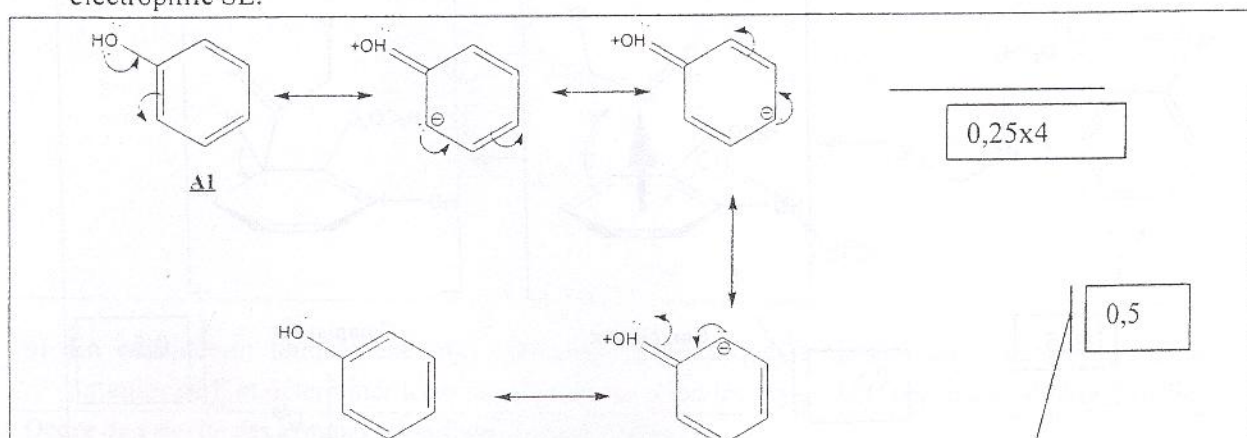
PROBLÈME I

L'albutérol (**F**) est un antagoniste des récepteurs β -adrénergiques, agit comme bronchodilatateur et servant surtout à soulager les crises d'asthme.

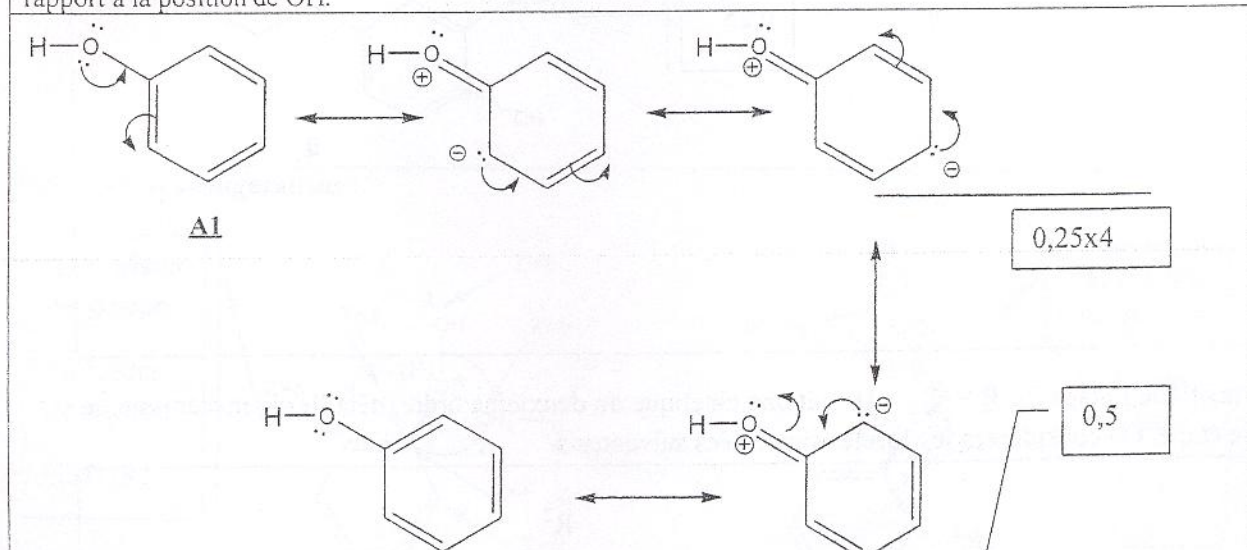
Les deux premières étapes de la synthèse de **F** sont :



- 1) En écrivant les formes mésomères des molécules **A1** et **A2** suivantes, déterminer si leurs substituants respectifs (-OH et -COOCH₃) sont ortho/para-orienteurs ou méta-orienteurs, lors d'une substitution électrophile SE.



Lors de l'écriture des formes mésomères, les charges **néglatives** sont situées dans les positions ortho et para par rapport au groupe OH, donc le système est ortho/para-orienteur lors d'une substitution électrophile SE par rapport à la position de OH.



Lors de l'écriture des formes mésomères, les charges **positives** sont situées dans les positions ortho et para par rapport au groupe -CO₂CH₃, donc le système n'est pas ortho/para-orienteur mais méta orienteur par rapport à la position de -CO₂CH₃.

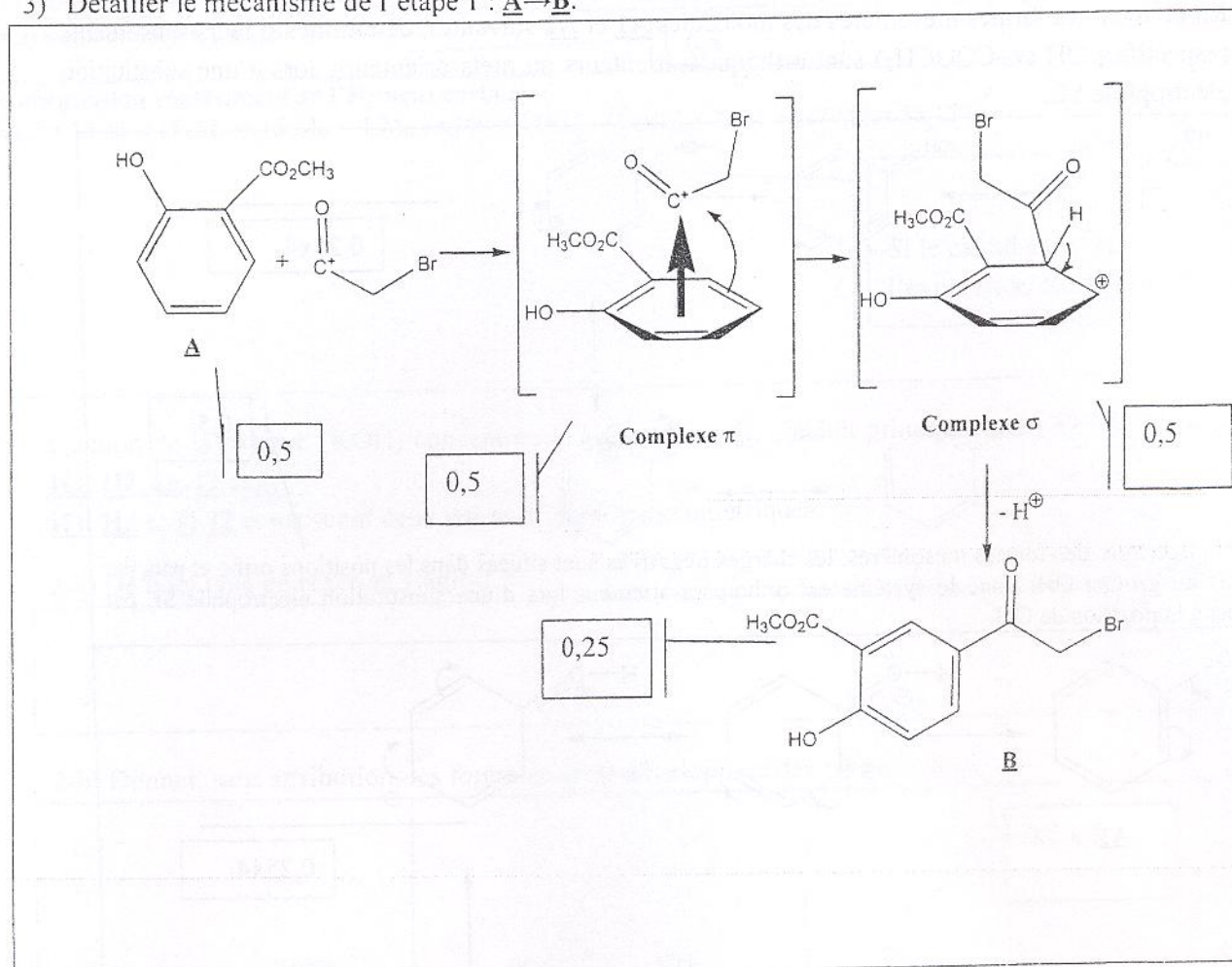
- 2) Justifier l'orientation de la substitution de l'étape 1 : **A** → **B**.

Les deux groupes -CO₂CH₃ et OH, dans la molécule **A** orientent sur les mêmes sites, c'est-à-dire dans les positions ortho et para par rapport au groupe OH, ou méta orienteur par rapport à la position de -CO₂CH₃.

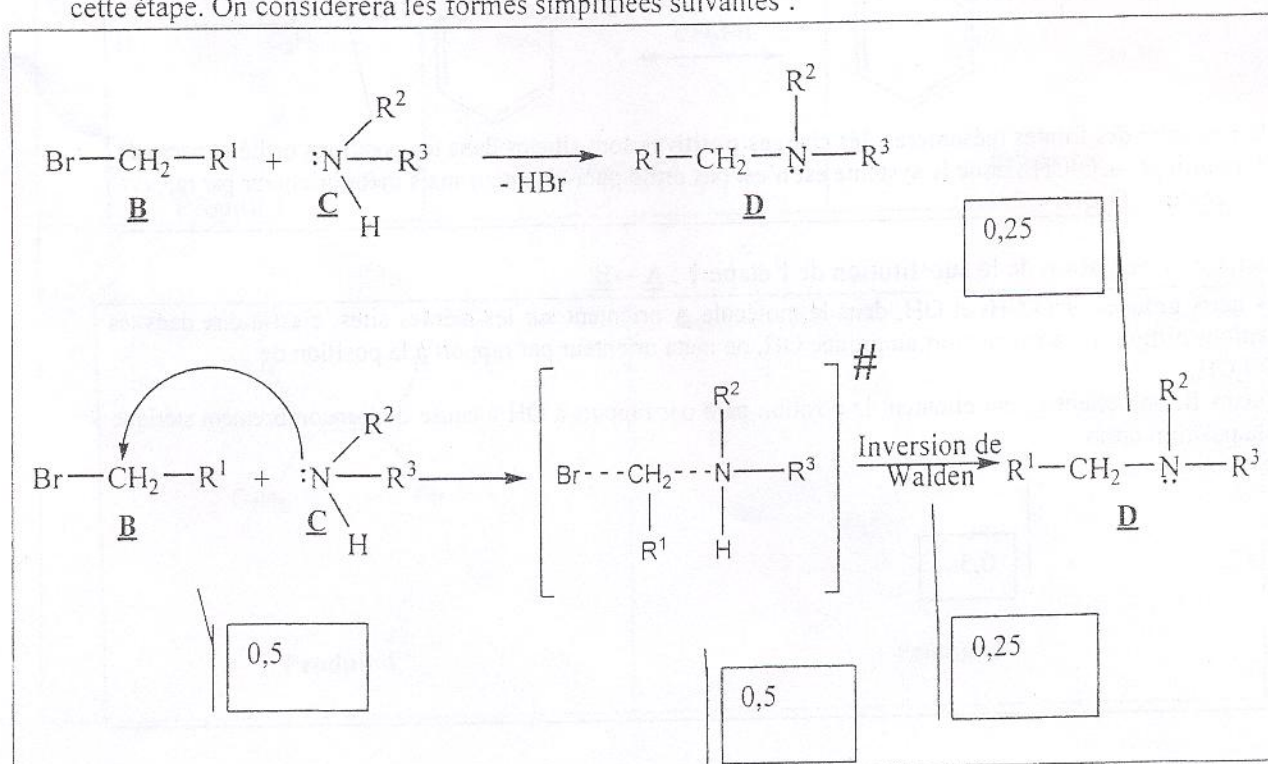
Or dans **B**, on obtient essentiellement la position para par rapport à OH à cause de l'encombrement stérique de la position ortho.

0,5

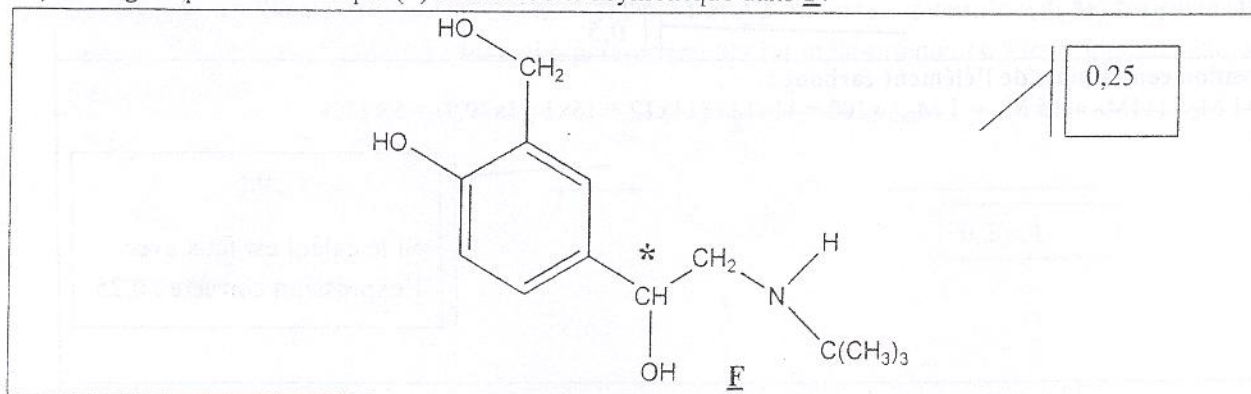
3) Détailler le mécanisme de l'étape 1 : A → B.



4) Sachant que l'étape 2 : B + C → D, suit une cinétique du deuxième ordre, détailler le mécanisme de cette étape. On considérera les formes simplifiées suivantes :



5) Désigner par un astérisque (*) tout carbone asymétrique dans F.



6) En considérant uniquement le(s) carbone(s) asymétrique(s), donner les structures des isomères optiques de F et déterminer leurs configurations selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog. Justifier.

Ordre de priorité des groupes selon Cahn-Ingold-Prelog :

-OH (Z=8) > -CH₂-N (Z=6) > -C(2C_{réels} + C_{fictif}) (Ph) (Z=6) >> H (Z=1)

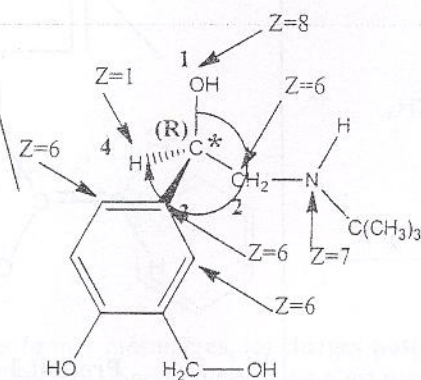
0,5

Structures et configurations :

0,25: placer
les groupes

0,25: sens
de rotation

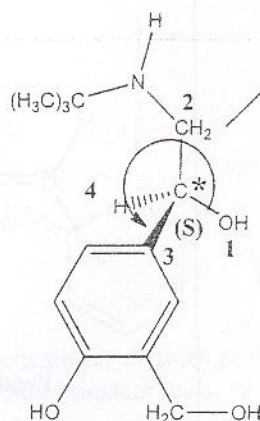
0,25: (R)



0,25: placer
les groupes

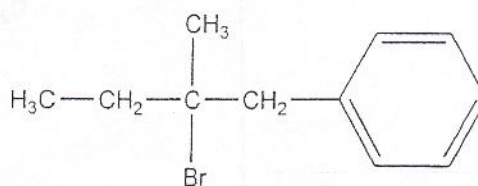
0,25: sens
de rotation

0,25: (S)



PROBLÈME II :

On considère la molécule G suivante :



G

1) Donner la formule brute de G et déterminer la composition centésimale de l'élément carbone (%C).

Formule brute : $C_{11}H_{15}Br$

0,5

Composition centésimale de l'élément carbone :

$$\%C = 11 M_C / (11 M_C + 15 M_H + 1 M_{Br}) \times 100 = 11 \times 12 / (11 \times 12 + 15 \times 1 + 1 \times 79,9) = 58,17\%$$

0,5

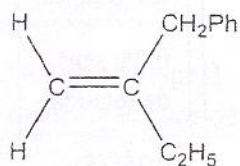
Si le calcul est faux avec
l'expression correcte : 0,25

2) L'action de la potasse (KOH) concentrée et à chaud sur G, conduit principalement à cinq isomères H1, H2, I1, I2 et J.

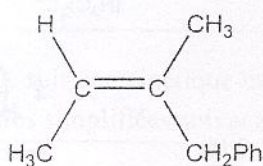
H1, H2 et I1, I2 constituent deux paires d'isomères géométriques.

2-a) De quel type de réaction s'agit-il ?

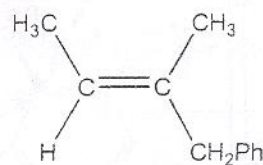
2-b) Donner, sans attribution, les formules semi-développées des cinq produits.



Produit 1

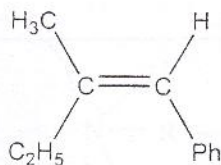


Produit 2

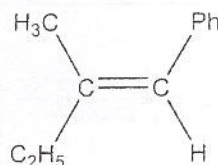


Produit 3

0,5 x 5



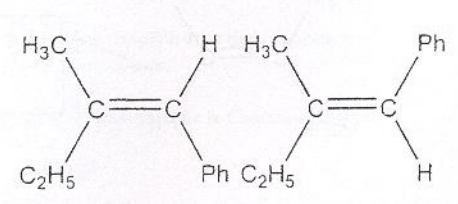
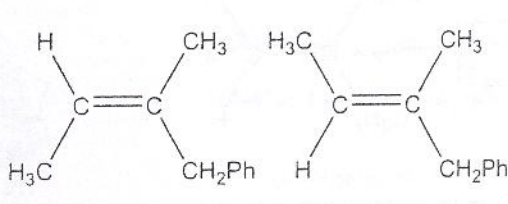
Produit 4



Produit 5

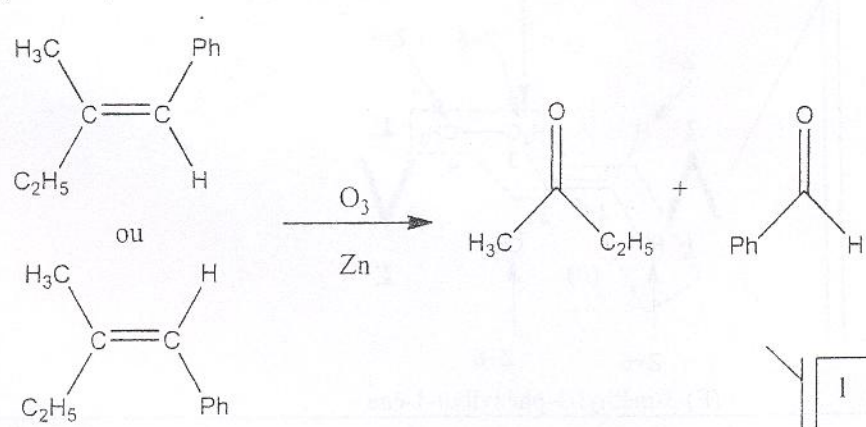
2-c) En analysant les produits de la réaction, on trouve les proportions relatives suivantes :

(H1,H2) > (I1,I2) > J. Identifier, en le justifiant, les paires (H1,H2) et (I1,I2).

(<u>H1,H2</u>)	(<u>I1,I2</u>)
	
<div style="border: 1px solid black; width: 60px; height: 40px; margin: 0 auto; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">0,5</div>	<div style="border: 1px solid black; width: 60px; height: 40px; margin: 0 auto; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">0,5</div>
<p>Justification</p> <div style="display: flex; justify-content: space-between; align-items: flex-start;"> <div style="width: 80%;"> <p>Le composé majoritaire et celui qui donne lieu à l'alcène le plus substitué (Règle de Zaisév). Un alcène conjugué est plus stable qu'un alcène non conjugué.</p> </div> <div style="width: 15%; text-align: center;"> <div style="border: 1px solid black; width: 60px; height: 40px; margin: 0 auto; display: flex; align-items: center; justify-content: center;">0,5</div> </div> </div>	

2-d) Sachant que l'ozonolyse en milieu réducteur de chacun des isomères géométriques H1 ou H2, donne de la butan-2-one ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$) et du benzaldéhyde ($\text{Ph}-\text{CHO}$), montrer que ce résultat expérimental est en accord avec la réponse 2-c).

L'ozonolyse de H1 ou H2 en milieu réducteur donne effectivement butan-2-one ($\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_2-\text{C}(\text{O})-\text{CH}_3$) et du benzaldéhyde ($\text{Ph}-\text{CHO}$).

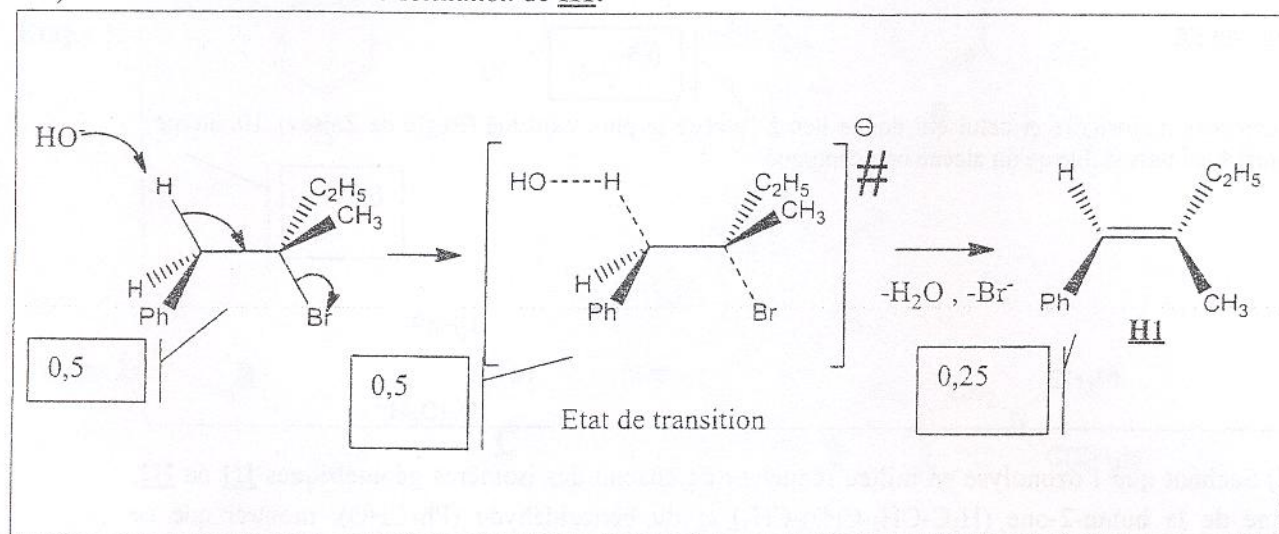


1

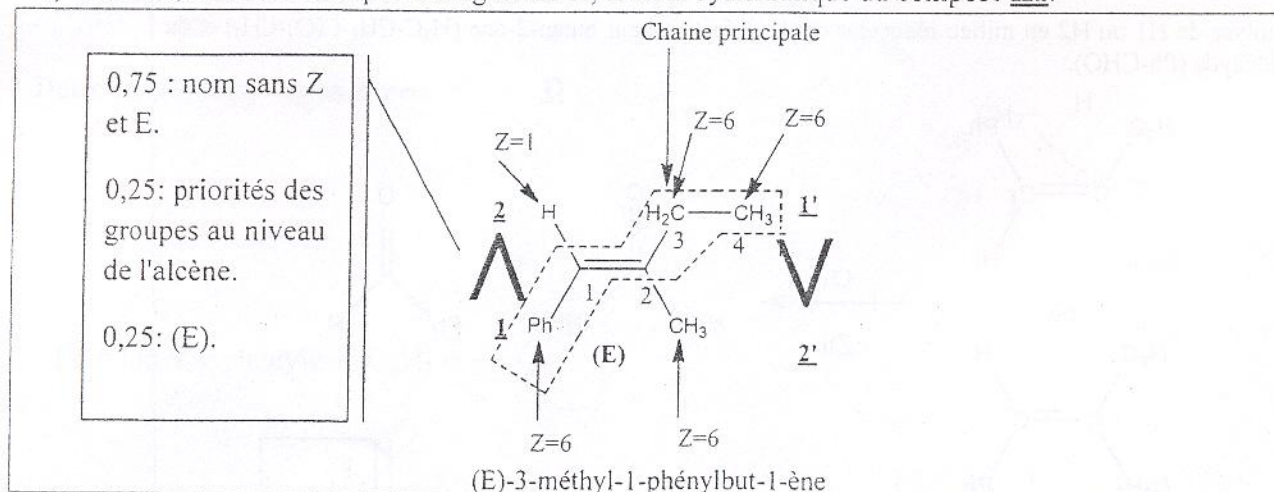
2-e) Sachant que **H1** est majoritaire par rapport à **H2**, donner leurs structures respectives. Justifier la réponse.

H1	H2
<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-right: 10px;">0,5</div> <div style="text-align: center;"> </div> </div>	<div style="display: flex; align-items: center; justify-content: center;"> <div style="text-align: center;"> </div> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px; margin-left: 10px;">0,5</div> </div>
<p>Justification : Dans H1, les groupes les plus volumineux de part et d'autre de la double liaison sont en position anti.</p> <div style="display: flex; justify-content: flex-end; align-items: center; margin-top: 20px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px 5px;">0,5</div> </div>	

3) Donner le mécanisme de formation de **H1**.



4) Donner, en tenant compte de la géométrie, le nom systématique du composé **H1**.



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE