

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages
- 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 les pages vides 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

Le sujet traite les chapitres suivants :

Cristallographie

Équilibre liquide-vapeur- du corps pur

Diagramme d'équilibre solide-liquide

Atomistique-liaison chimique-électrochimie

Notations et données numériques

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

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Les masses molaires atomique (en g.mol^{-1}) de : $\text{Br} = 79,9$; $\text{Sn} = 118,7$; $\text{Cs} = 132,9$; $\text{Pt} = 195,1$.

À 298K,

- Potentiels redox standard (à $\text{pH} = 0$)

	$\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{sd})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\ominus (\text{V})$	0,15	-0,14	0	1,23

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

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

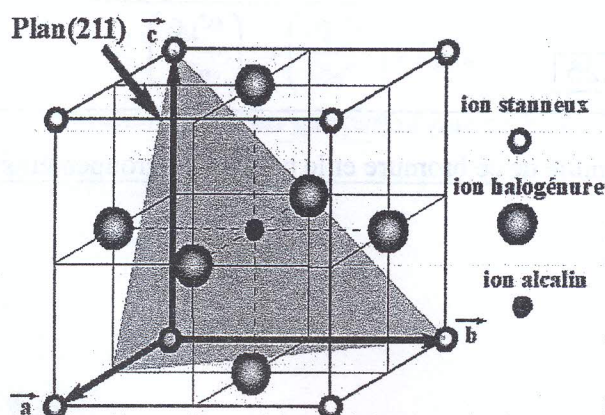
- Surtension cathodique sur l'étain : $\eta_{\text{c},0}(\text{H}^+/\text{H}_2) = -0,40 \text{ V}$.

On suppose que le système Sn^{2+}/Sn est rapide.

L'étain Sn est un élément chimique utilisé dans la fabrication du bronze et le revêtement des boîtes métalliques alimentaires.

Cristallographie

La figure ci-dessous est une représentation en perspective de la maille cubique d'un Bromure mixte d'étain et de césium de paramètre ($a = 590 \text{ pm}$). Les ions **stanneux** Sn^{2+} occupent les sommets du cube, les ions halogénure occupent les centres des faces et l'ion alcalin, le centre du cube.



1) Donner les coordonnées réduites de tous les ions.

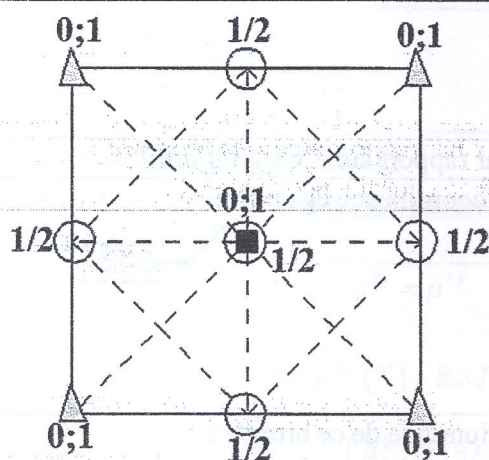
Ion stanneux : $(0,0,0)$

Ion halogénure : $(1/2, 1/2, 0)$; $(0, 1/2, 1/2)$; $(1/2, 0, 1/2)$

Ion alcalin : $(1/2, 1/2, 1/2)$

0,75

2) Représenter une projection cotée de la maille et de son contenu sur le plan (\bar{a}, \bar{b}) .



1- forme : 0,25
2- côtes : 0,25
3- légende : 0,25

△ ion stanneux
○ ion halogénure
■ ion alcalin

3) En se limitant à la maille de la figure ci-dessus, représenter puis hachurer le plan réticulaire (211) .

Le plan réticulaire (211) coupe :

L'axe des x en $1/2$

L'axe des y en 1

L'axe des z en 1

0,25

4) Donner l'expression puis calculer la distance réticulaire d_{211} .

Maille cubique : $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$

Application numérique :

$$d_{211} = \frac{590}{\sqrt{4+1+1}} = 241 \text{ pm}$$

5)

5-a) Déterminer la formule de ce bromure et le nombre de groupements formulaires par maille.

$$n_{ion}(Sn^{4+}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$n_{ion}(Cs^+) = 1$$

$$n_{ion}(Br^-) = 6 \times \frac{1}{2} = 3$$



$$n_{fg} = 1$$

5-b) En déduire que le degré d'oxydation du Sn dans cette structure est +II.

Électroneutralité s'écrit : $(+I) + 3(-I) + q = 0$

d'où $q = +II$

6) Quelle est la coordinence de l'ion stanneux par rapport aux ions bromure ?

Chaque ion Sn^{2+} est entouré de 8 ions $Br^- \rightarrow$ la coordinence égale à 8.

7) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de ce bromure

$$\rho = \frac{n_{gf}(CsSnBr_3) \times M_{CsSnBr_3}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{(132,9 + 118,7 + 3 \times 79,9)}{6,02 \times 10^{23} \times (590 \times 10^{-10})^3} = \frac{491,3}{123,6} = 3,97 \text{ g.cm}^{-3}$$

Équilibre liquide-vapeur de l'étain pur

La température de vaporisation standard de l'étain (sous la pression 1 bar) vaut 2533 K. L'enthalpie molaire de vaporisation vaut 298 kJ.mol⁻¹ et elle est supposée indépendante de la température.

1) **Établir** l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température T en fonction de la pression, de la pression standard p^\ominus et du potentiel chimique de référence.

$$\left(\frac{\partial \mu^{*,g}}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m^{*,g}}{\partial n^g}\right) = V_m^{*,g} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

Cherchons l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur sachant qu'on dispose d'une équation

d'état sous la forme $V_m^{*,g} = \frac{R \times T}{p} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$

$$d\mu^{*,g} = V_m^{*,g} \times dp \quad (T = \text{Cte})$$

$$\int_{\mu^\ominus}^{\mu^g} d\mu^{*,g} = R \times T \times \int_{p^\ominus}^p \frac{dp}{p}$$

$$\mu^g = \mu^{\ominus,g}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

2) **Donner** l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur à une température T en fonction de la pression et du potentiel chimique de référence, en supposant que son volume molaire $V_m^{*,liq}$ est indépendant de la pression.

$$\mu^{*,liq} = \mu^{\ominus,liq}(T) + V_m^{*,liq} \times (p - p^\ominus) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

Pour la suite du problème on négligera le terme en $V_m^{*,liq}$.

3) **Établir** une relation entre la pression de la vapeur saturante p^* et les potentiels chimiques de référence des deux phases à la température T.

$$\mu^{*,l} = \mu^{*,v} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$\mu^{\ominus,l}(T) = \mu^{\ominus,v}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^\ominus}\right) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$\frac{p}{p^\ominus} = \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,l}(T) - \mu^{\ominus,v}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p = \exp\left(\frac{\mu^{\ominus,l}(T) - \mu^{\ominus,v}(T)}{R \times T}\right) \times p^\ominus = p^*(T) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

4) En partant de la relation de Clapeyron, montrer ; en précisant les approximations utilisées ; que la pression de vapeur saturante d'un corps pur peut s'écrire sous la forme $\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = A + \frac{B}{T}$ où A et B sont deux constantes à déterminer, p^* est la pression exprimée en bar et T désigne la température en Kelvin.

$\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{T \times (V_m^{vap, \sigma} - V_m^{liq, \sigma})} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$ <p>Hypothèses</p> $(V_m^{vap, \sigma} - V_m^{liq, \sigma}) \approx V_m^{vap, \sigma} = \frac{R \times T}{p^*}$ $\frac{dp^*}{dT} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times p^*$ $\frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R \times T^2} \times dT \quad \leftarrow \boxed{0,25}$	$\int_{Ln(p^\ominus)}^{Ln(p^*)} d[Ln(p^*)] = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \int_{T_{eb}^\ominus}^T \frac{1}{T^2} \times dT$ $Ln \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T} \right)$ $\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{vap} H_m^*}{2,3 \times R} \times \left(\frac{1}{T_{eb}^\ominus} - \frac{1}{T} \right) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$ $\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = \left(\frac{\Delta_{vap} H_m^*}{2,3 \times R} \times \frac{1}{T_{eb}^\ominus} \right) + \left(\frac{-\Delta_{vap} H_m^*}{2,3 \times R} \right) \times \frac{1}{T}$ $\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = A + \frac{B}{T}$
--	--

5) Donner l'expression numérique de la pression de vapeur saturante de l'étain en fonction de T.

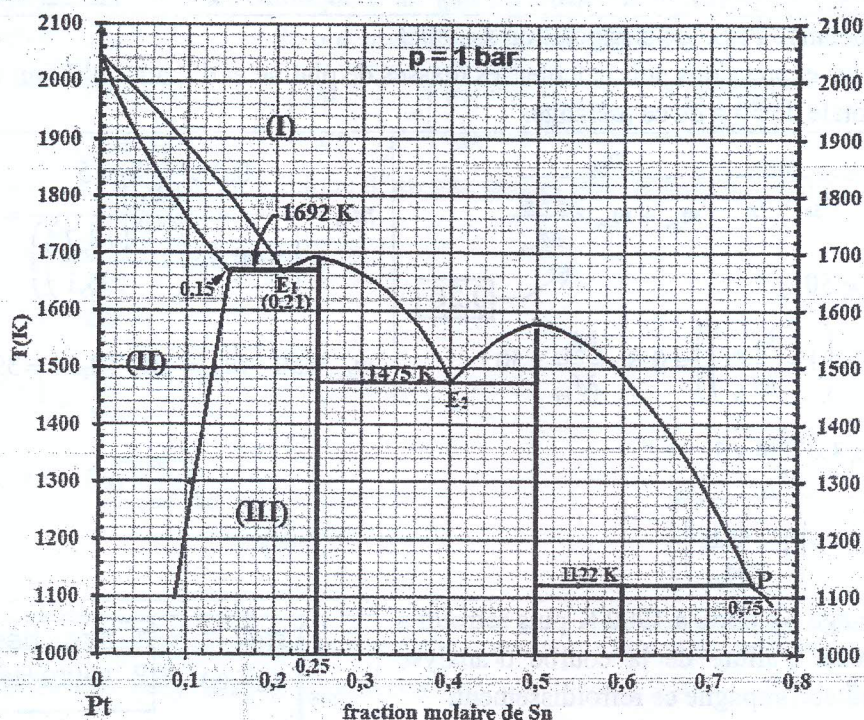
$\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = \frac{298 \times 10^{+3}}{2,3 \times 8,314} \times \left(\frac{1}{2533} - \frac{1}{T} \right)$	$\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = 6,15 - \frac{15583,98}{T} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$
---	--

6) En déduire la valeur de la pression de vapeur saturante de l'étain à 3000 K.

$\log_{10} \left(\frac{p^*}{p^\ominus} \right) = 6,15 - \frac{15583,98}{3000}$ $p^*(3000K) = 10^{\left(6,15 - \frac{15583,98}{3000} \right)} = 9 \text{ bar} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$	
---	--

Diagramme d'équilibre solide-liquide

On se propose d'étudier l'équilibre solide-liquide du système Platine(Pt)-étain (Sn) sous la pression de 1 bar. Sur la figure ci-dessous on a représenté une portion du diagramme d'équilibre obtenue à partir des courbes d'analyse thermique.



1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés intermédiaires.



$$x_{Sn} = \frac{v}{u+v} \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_{Sn}}{x_{Sn}}$$

Pour $x_{Sn} = 0,25 \rightarrow Pt_{0,25}Sn_{0,75}$ 0,25

Pour $x_{Sn} = 0,5 \rightarrow Pt_{0,5}Sn_{0,5}$ 0,25

Pour $x_{Sn} = 0,6 \rightarrow Pt_{0,6}Sn_{0,4}$ 0,25

2) Préciser leurs types de fusion.

$Pt_{0,25}Sn_{0,75}$ et $Pt_{0,5}Sn_{0,5}$ à fusion congruente 0,25

$Pt_{0,6}Sn_{0,4}$ à fusion non congruente. 0,25

3) Donner la nature des phases en présence dans les domaines de (I) à (III).

Domaine (I) : liquide 0,25

Domaine (II) : solutions solide de Sn dans Pt (domaine de solubilité parfaite de Sn dans Pt). 0,25

Domaine (III) : α : solution saturée de Sn dans Pt + $Pt_{0,25}Sn_{0,75}$ 0,25

4) Expliciter les équilibres (nom et équation) ayant lieu sur les paliers de températures 1475 K et 1122 K.

À 1475 K : $Pt_3Sn_{(sd)} + PtSn_{(sd)} = liquide(E_2)$: transformation eutectique. $\leftarrow 0,5$

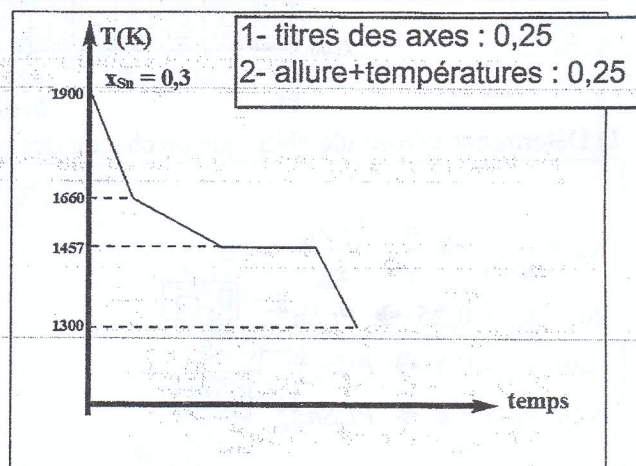
À 1122 K : $liquide(P) + PtSn_{(sd)} = Pt_2Sn_{3(sd)}$: transformation péritectique $\leftarrow 0,5$

5) Considérons le mélange Pt-Sn de composition $x_{Sn}=0,3$.

5-a) Établir les expressions puis calculer les masses de platine et d'étain qu'il faut utiliser pour avoir une masse totale de 50 g de ce mélange.

$\begin{cases} x_{Sn} = 0,3 = \frac{n_{Sn}}{n_{Sn} + n_{Pt}} = \frac{m_{Sn}}{m_{Sn} + m_{Pt} \times \frac{M_{Sn}}{M_{Pt}}} \\ m_{Sn} + m_{Pt} = 50 \text{ g} \end{cases}$ $m_{Sn} \left(1 - 0,3 \times \left(1 - \frac{M_{Sn}}{M_{Pt}} \right) \right) = 0,3 \times \frac{M_{Sn}}{M_{Pt}} \times 50$ $m_{Sn} = \frac{0,3 \times \frac{M_{Sn}}{M_{Pt}} \times 50}{\left(1 - 0,3 \times \left(1 - \frac{M_{Sn}}{M_{Pt}} \right) \right)}$	$m_{Sn} = \frac{0,3 \times \frac{118,7}{195,1} \times 50}{\left(1 - 0,3 \times \left(1 - \frac{118,7}{195,1} \right) \right)} = 10,34 \text{ g}$ $m_{Pt} = 50 - m_{Sn} = 50 - 10,34 = 39,66 \text{ g}$
---	--

5-b) Ce mélange est porté à 1900 K puis refroidi à 1300 K. Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement.



5-c) Donner la composition (en pourcentage molaire) de Pt et de Sn dans chacune des phases constituant le mélange à 1300K.

Le solide Pt_3Sn constitué de 25% molaire en Pt et 75% molaire en Sn.

Le solide $PtSn$ constitué de 50% molaire en Pt et 50% molaire en Sn. $\leftarrow 0,5$

i) Calculer le nombre de mole total de chacune des phases.

$\begin{cases} \frac{n^{(3Pt+Sn)}}{n^{(Pt+Sn)}} = \frac{(0,5 - 0,3)}{(0,3 - 0,25)} = 4 \\ n^{(3Pt+Sn)} + n^{(Pt+Sn)} = \frac{39,66}{118,7} + \frac{10,34}{195,1} = 0,39 \text{ mol} \end{cases}$ $n^{(3Pt+Sn)} = 4 \times n^{(Pt+Sn)}$	$\begin{aligned} n^{(3Pt+Sn)} &= 4 \times n^{(Pt+Sn)} \\ 5 \times n^{(Pt+Sn)} &= 0,39 \text{ mol} \\ n^{(Pt+Sn)} &= 0,08 \text{ mol} \\ n^{(3Pt+Sn)} &= 0,32 \text{ mol} \end{aligned}$
--	---

ii) Déterminer le nombre de mole des composés définis dans chacune des phases.

$$n_{PtSn} = \frac{n^{(Pt+Sn)}}{2} = 0,04 \text{ mol} \quad \leftarrow 0,25$$

$$n_{Pt_3Sn} = \frac{n^{(3Pt+Sn)}}{4} = 0,08 \text{ mol} \quad \leftarrow 0,25$$

iii) Déterminer le nombre de mole de Pt dans chacune des phases.

$$n_{Pt}^{PtSn} = n_{PtSn} = 0,04 \text{ mol} \quad \leftarrow 0,25$$

$$n_{Pt}^{Pt_3Sn} = 3 \times n_{Pt_3Sn} = 0,24 \text{ mol} \quad \leftarrow 0,25$$

Atomistique-liaison chimique-électrochimie

1) Atomistique

1) Dans le tableau périodique des éléments chimiques, l'étain « Sn » se trouve à la 5^{ème} ligne et dans la même colonne du carbone $_6C$.

1-a) Écrire la configuration électronique de la couche de valence de Sn.

Carbone, Couche de valence $ns^2 np^2$
Couche de valence de Sn : $5s^2 5p^2$ $\leftarrow 0,25$

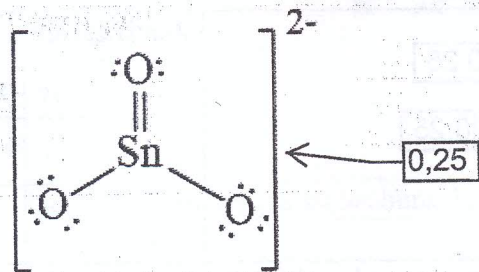
1-b) Donner la structure électronique de cet élément à l'état fondamental.

Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$ $\leftarrow 0,25$

1-c) Déduire le numéro atomique Z de l'élément Sn.

$Z = 50$ $\leftarrow 0,25$

2) Préciser la formule de Lewis puis indiquer la notation de Gillespie (le type VSEPR) et la figure de répulsion de l'entité SnO_3^{2-} . Sachant que le numéro atomique de l'oxygène $Z = 8$.



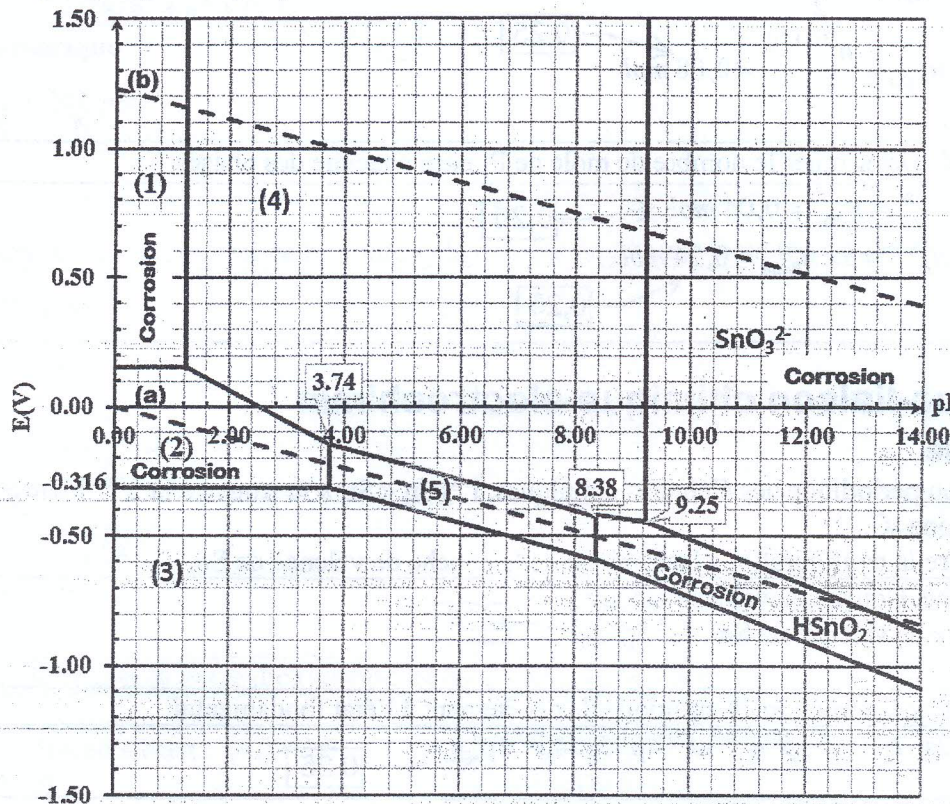
$\leftarrow 0,25$

Type VSEPR : AX_3 $\leftarrow 0,25$

Figure de répulsion : triangle $\leftarrow 0,25$

II) Étude thermodynamique : diagramme E-pH

On donne le diagramme E - pH de l'étain, limité aux entités en solution : Sn^{4+} , Sn^{2+} , SnO_3^{2-} , HSnO_2^- et aux espèces solides Sn , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}(\text{OH})_4$.



Le diagramme a été tracé à 298 K, avec les conventions suivantes :

- La concentration totale de l'étain à l'état dissous est égale à C_{tra} .
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément étain dans chacune de ces deux entités sont égales.

II-1) Indiquer pour chacun des domaines numérotés de (1) à (5) sur le diagramme à quelle entité chimique correspond-il ? Justifier la réponse.

Domaine (1) : Sn^{4+}

Domaine (2) : Sn^{2+}

Domaine (3) : Sn

Domaine (4) : $\text{Sn}(\text{OH})_4$

Domaine (5) : $\text{Sn}(\text{OH})_2$

Justification :

IV	Sn^{4+}	$\text{Sn}(\text{OH})_4$	SnO_3^{2-}
II	Sn^{2+}	$\text{Sn}(\text{OH})_2$	HSnO_2^-
0	Sn		

II-2) Dédurre par lecture du diagramme la valeur de la concentration C_{tra} .

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} : \text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ $E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}])$ $E_2 = E_2^\ominus + 0,03 \times \log_{10} (C_{\text{tra}})$ $\log_{10} (C_{\text{tra}}) = \frac{E_2 - E_2^\ominus}{0,03}$ <div style="display: inline-block; margin-left: 100px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">0,25</div> </div>	Application numérique : $\log_{10} (C_{\text{tra}}) = \frac{-0,316 + 0,14}{0,03} = -5,9$ $C_{\text{tra}} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ <div style="display: inline-block; margin-left: 100px;"> <div style="border: 1px solid black; padding: 2px; display: inline-block;">0,25</div> </div>
---	---

II-3) Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s1} associée au produit de solubilité K_{s1} de $Sn(OH)_{4(sd)}$ sachant qu'à l'équilibre, la concentration de Sn^{4+} s'écrit sous la forme : $\log_{10} [Sn^{4+}] = -1,02 - 4 \times pH$

$Sn(OH)_4 = Sn^{4+} + 4HO^-$ $K_{s1} = [Sn^{4+}] \times [HO^-]^4$ $-\log_{10}(K_{s1}) = -\log_{10}([Sn^{4+}] \times [HO^-]^4)$ $-\log_{10}(K_{s1}) = -\log_{10}([Sn^{4+}]) - \log_{10}([HO^-]^4)$ $pK_{s1} = -\log_{10}([Sn^{4+}]) - 4 \times \log_{10}\left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)$	$pK_{s1} = -\log_{10}([Sn^{4+}]) - 4 \times \log_{10}(K_e) + 4 \times \log_{10}([H^+])$ $pK_{s1} = -\log_{10}([Sn^{4+}]) - 4 \times \log_{10}(K_e) - 4 \times pH$ $\log_{10}([Sn^{4+}]) = -pK_{s1} + 4 \times pK_e - 4 \times pH$ $-pK_{s1} + 4 \times pK_e = -1,02$ $pK_{s1} = 4 \times 14 + 1,02 = 57,02$
--	---

0,75

II-4) Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s2} associée au produit de solubilité K_{s2} de $Sn(OH)_{2(sd)}$ en utilisant les valeurs ci-dessous des potentiels chimiques standard à 298 K

Entités	$Sn(OH)_{2(sd)}$	Sn^{2+}	HO^-
$\mu^\ominus (kJ.mol^{-1})$	-491,57	-26,22	-157,15

$Sn(OH)_2 = Sn^{2+} + 2HO^-$ $\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus = -R \times T \times \ln(K_s)$ $pK_{s2} = -\log_{10}(K_{s2}) = \frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus}{2,3 \times R \times T}$	$pK_{s2} = \frac{2 \times \mu_{HO^-}^\ominus + \mu_{Sn^{2+}}^\ominus - \mu_{Sn(OH)_2}^\ominus}{2,3 \times R \times T}$ Application numérique : $pK_{s2} = \frac{2 \times (-157,15) - 26,22 + 491,57}{2,3 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298} = 26,51$
--	--

0,25

II-5) Dédure du diagramme, la valeur du potentiel standard redox du couple $Sn(OH)_2/Sn$, ainsi que la valeur de pK_a associée à la constante d'acidité K_a du couple $Sn(OH)_2/H_2SnO_2^-$.

$Sn(OH)_2/Sn : Sn(OH)_2 + 2e^- + 2H^+ = Sn + 2H_2O$ Le potentiel d'électrode s'écrit : $E_{Sn(OH)_2/Sn} = E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]^2)$ $E_{Sn(OH)_2/Sn} = E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus - 0,06 \times pH$ À $pH = 3,74$ $E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus - 0,06 \times pH = -0,316$ $E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus = -0,09 V$	$Sn(OH)_{2(sd)} = H_2SnO_2^- + H_{(aq)}^+ \quad K_a$ À l'équilibre : $K_a = [H_2SnO_2^-] \times [H_{(aq)}^+]$ $-\log_{10}(K_a) = -\log_{10}([H_2SnO_2^-]) - \log_{10}([H^+])$ $pK_a = pH - \log_{10}(C_{tra})$ $pK_a = 8,38 + 6 = 14,38$ $K_a = 10^{-14,38} = 4,17 \times 10^{-15}$
--	--

0,5

II-6) Indiquer sur le diagramme quels sont les domaines qui correspondent à la corrosion de l'étain.

À répondre sur le diagramme

0,25

II-7) Sur le même diagramme de la page 10 sont portées en traits pointillés, les droites (a) et (b) délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

7-a) Indexer le diagramme E-pH de l'eau.

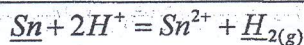
Au-dessous de la droite (a) : $H_{2(g)}$

Entre (a) et (b) : H_2O

Au-dessus de la droite (b) : $O_{2(g)}$

0,25

7-b) Montrer que l'attaque de l'étain par les acides avec dégagement de dihydrogène est thermodynamiquement possible à pH = 1.



$$E = E^\ominus - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln(Q) \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$E = E^\ominus - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln\left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

$$E = \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus\right) - \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{[\text{H}^+]^2}\right)$$

$$E = (0 + 0,14) - \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{10^{-6}}{10^{-2}}\right) = 0,26 > 0$$

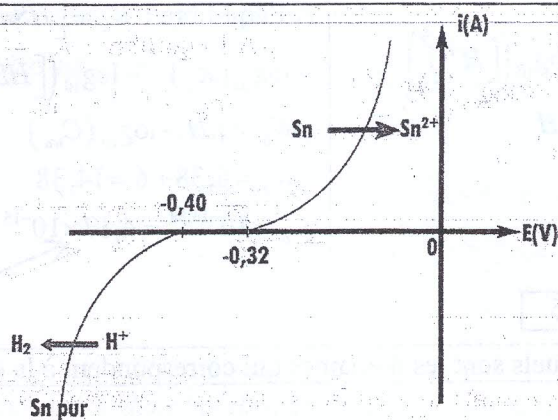
$E > 0 \rightarrow Q > K^\ominus$: la réaction est possible spontanément dans le sens direct.

$\leftarrow \boxed{0,25}$

III) Étude cinétique : courbes i-E

L'expérience montre que l'étain ne se corrode pratiquement pas en solution acide (ne contenant pas d'autres oxydants que l'ion H^+) à pH = 1.

Donner l'allure des courbes intensité-potentiel qui permettent d'expliquer pourquoi l'étain n'est pas attaqué par les acides à pH = 1.



La réaction est cinétiquement défavorable

La surtension de H^+/H_2 sur Sn permet d'éviter l'existence d'un potentiel mixte.

$\leftarrow \boxed{0,5}$

FIN DE L'ÉPREUVE

Chimie organique

Instructions

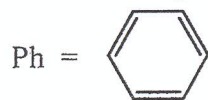
- Cette épreuve comprend trois problèmes indépendants.
- Lire entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur 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 16 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16**

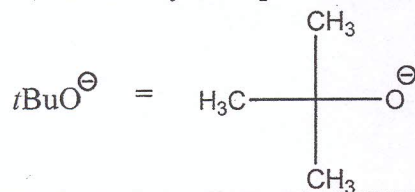
PC

Données :

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



2- L'ion ter-butylate a pour structure :

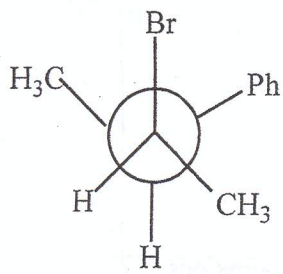


3- On donne les numéros atomiques :

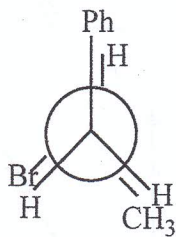
H(Z=1), C(Z=6), N(Z=7), O(Z=8), Br (Z= 35).

Problème 1 (3 points)

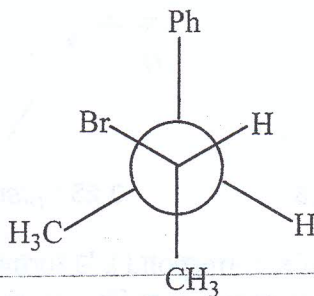
On considère les trois structures suivantes :



A

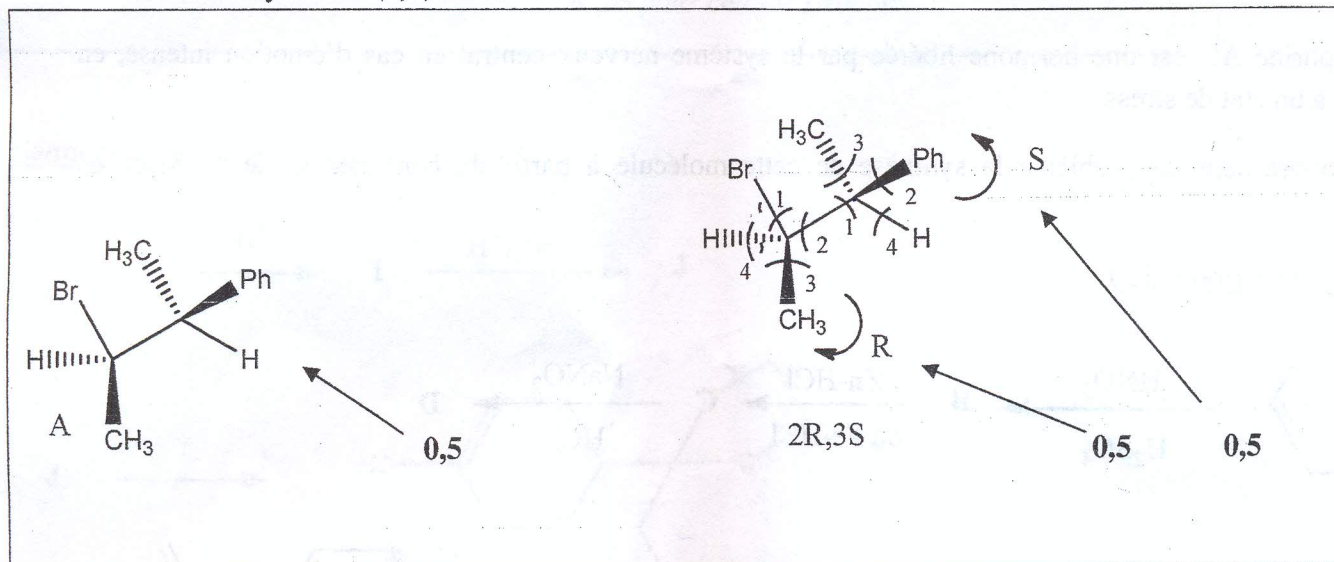


B

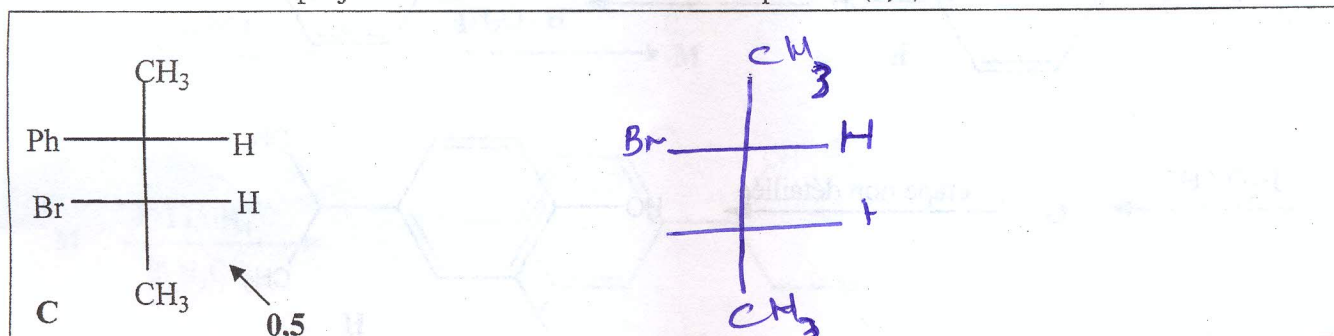


C

- 1- Donner la représentation de CRAM du composé A et en déduire les configurations absolues de ses centres d'asymétrie. (1,5)



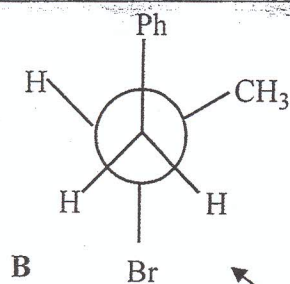
- 2- Déterminer la projection de Fischer relative au composé C. (0,5)



- 3- Donner le nom complet de A, selon la nomenclature internationale. (0,25)

(2R,3S)-2-bromo-3-phénylbutane ← 0,25

4- Déterminer le conformère le plus stable de **B**. La réponse doit être justifiée. (0,75)



0,5

0,25 : justification

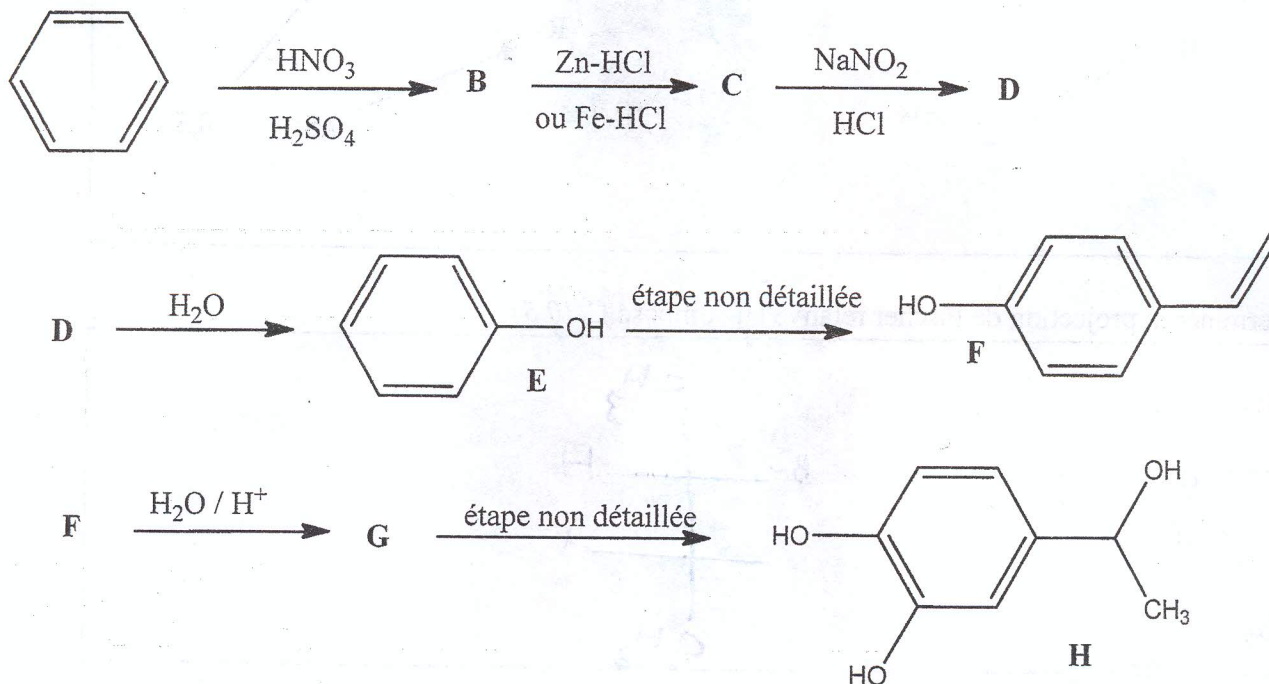
Le conformère le plus stable, correspond à la forme décalée, avec les positions anti-coplanaires des deux groupes les plus volumineux (Br et Ph), ce qui correspond au minimum d'interactions.

Problème 2 (5 points)

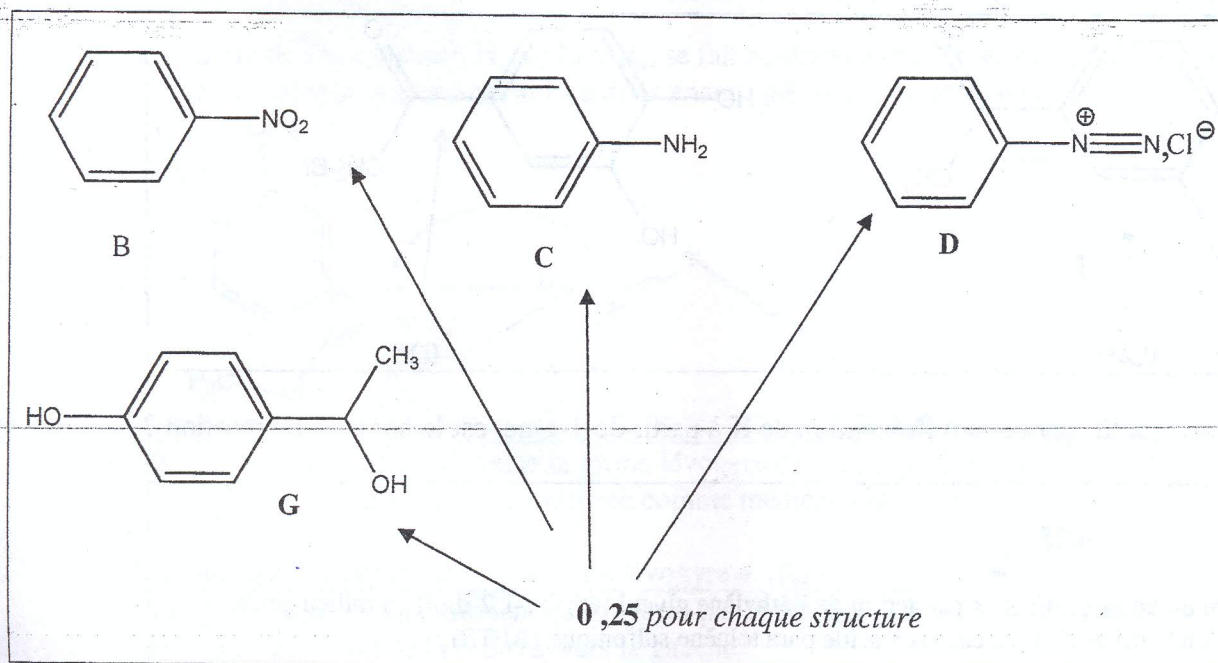
L'épinéphrine **A**, est une hormone libérée par le système nerveux central en cas d'émotion intense, en réponse à un état de stress.

On propose dans ce problème la synthèse de cette molécule à partir du benzène, en deux séquences réactionnelles :

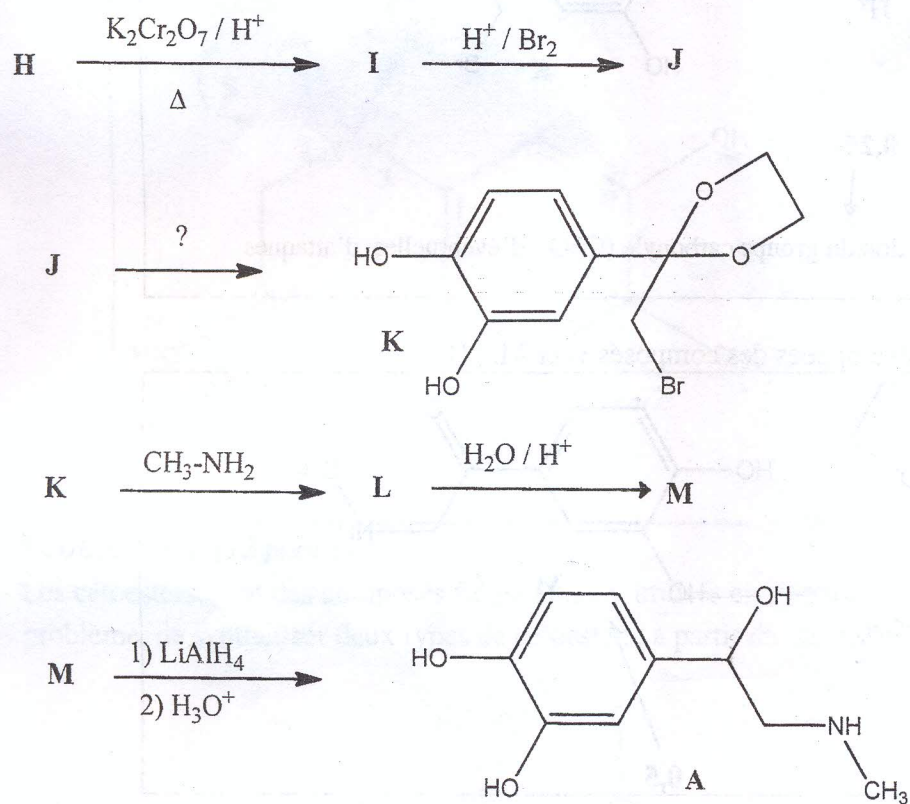
Séquence réactionnelle 1 :



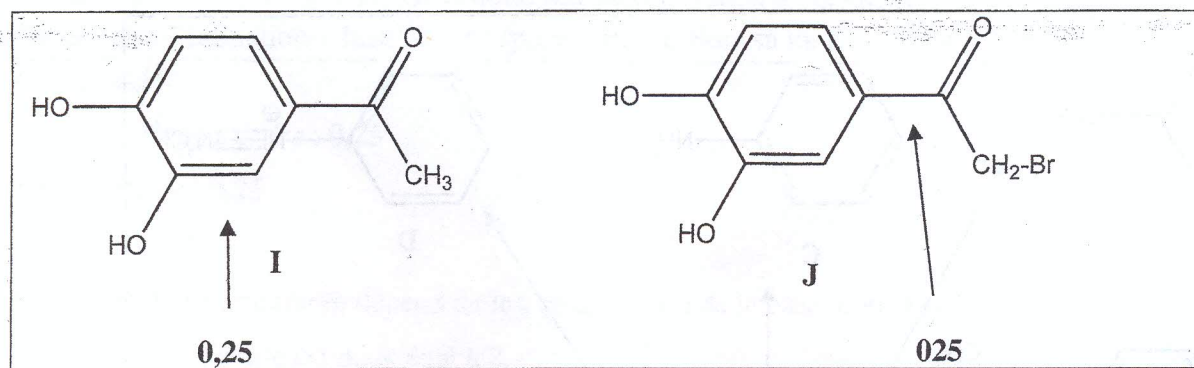
1- Déterminer les structures semi-développées des composés B, C, D et G. (1)



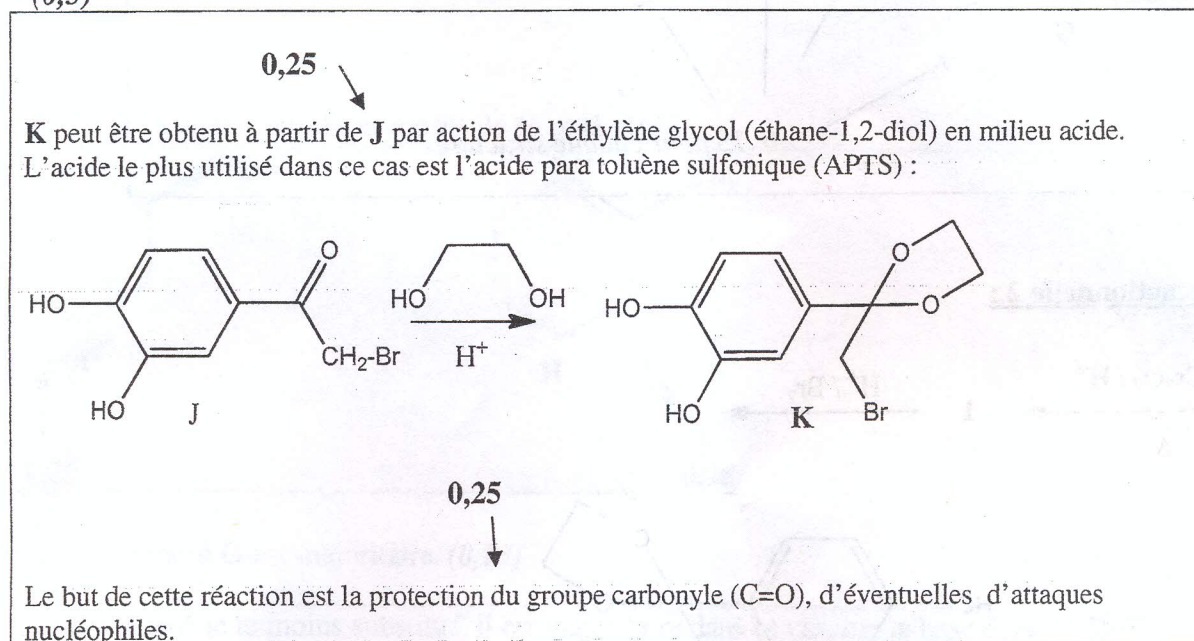
Séquence réactionnelle 2 :



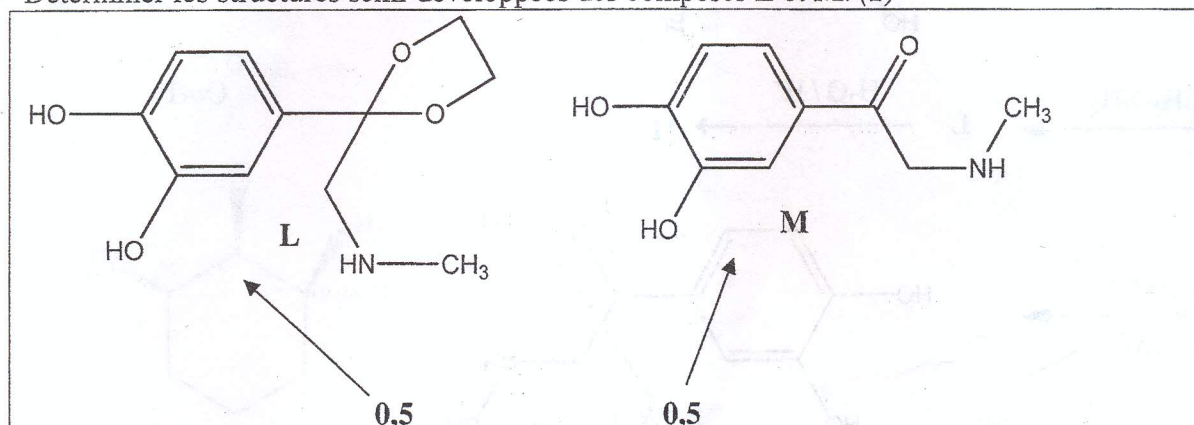
2- Déterminer les structures semi-développées des composés **I** et **J**. (0,5)



3- Proposer un réactif, permettant l'obtention de **K** à partir de **J**. Quel est le but de cette réaction ? (0,5)

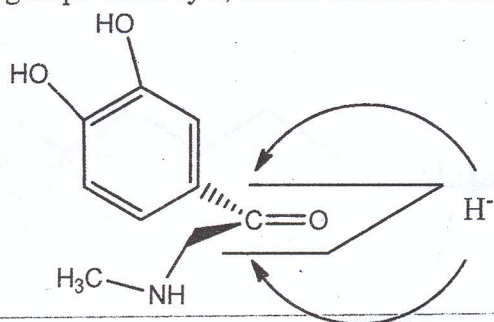


4- Déterminer les structures semi-développées des composés **L** et **M**. (1)



- 5- En fait, l'épinéphrine **A**, est obtenue sous la forme d'un mélange racémique. Expliquer les raisons de l'obtention de ce mélange. (0,5)

L'attaque de l'ion hydrure H^- , de $LiAlH_4$, se fait équitablement sur les deux faces du plan Sp^2 du groupe carbonyle, conduisant ainsi à deux énantiomères en quantités égales :



0,5

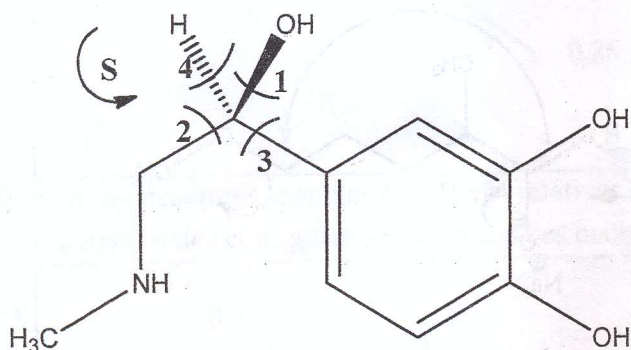
- 6- Dans le domaine médical, seule la forme lévogyre de l'épinéphrine, dont le carbone asymétrique est de configuration absolue *S*, est utilisée comme médicament.

6-1- Indiquer la signification du mot « lévogyre ». (0,5)

Lévogyre indique l'énantiomère qui traversé par la lumière polarisée, provoque la rotation du plan de polarisation de la lumière vers la gauche.

0,5

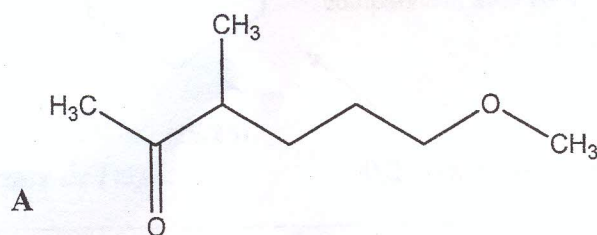
6-2- Donner la représentation de CRAM de cette forme lévogyre. (1)



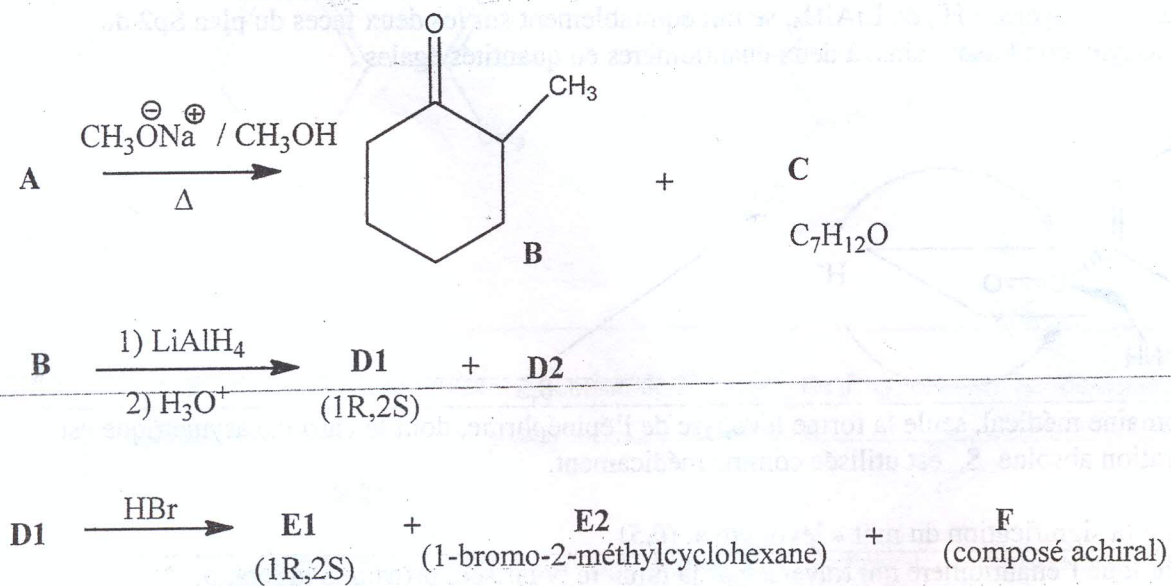
0,5 (représentation)
0,5 (configuration)

Problème 3 (12 points)

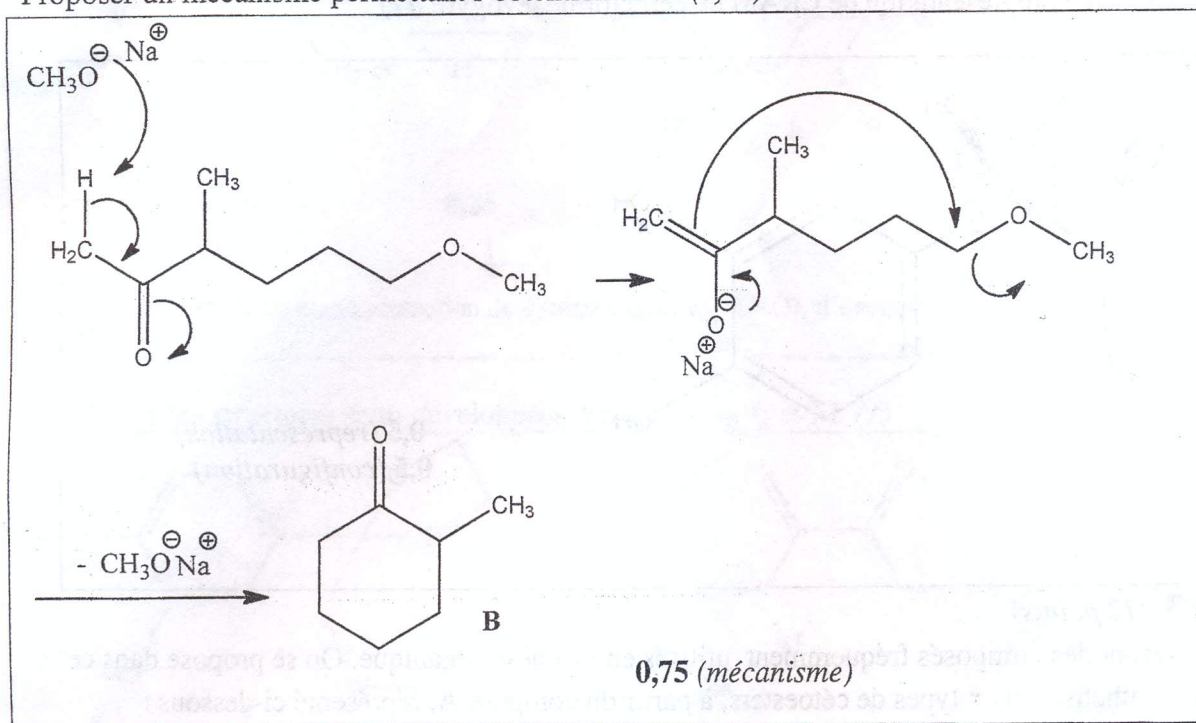
Les cétoesters, sont des composés fréquemment utilisés en synthèse organique. On se propose dans ce problème, de synthétiser deux types de cétoesters, à partir du composé **A**, représenté ci-dessous :



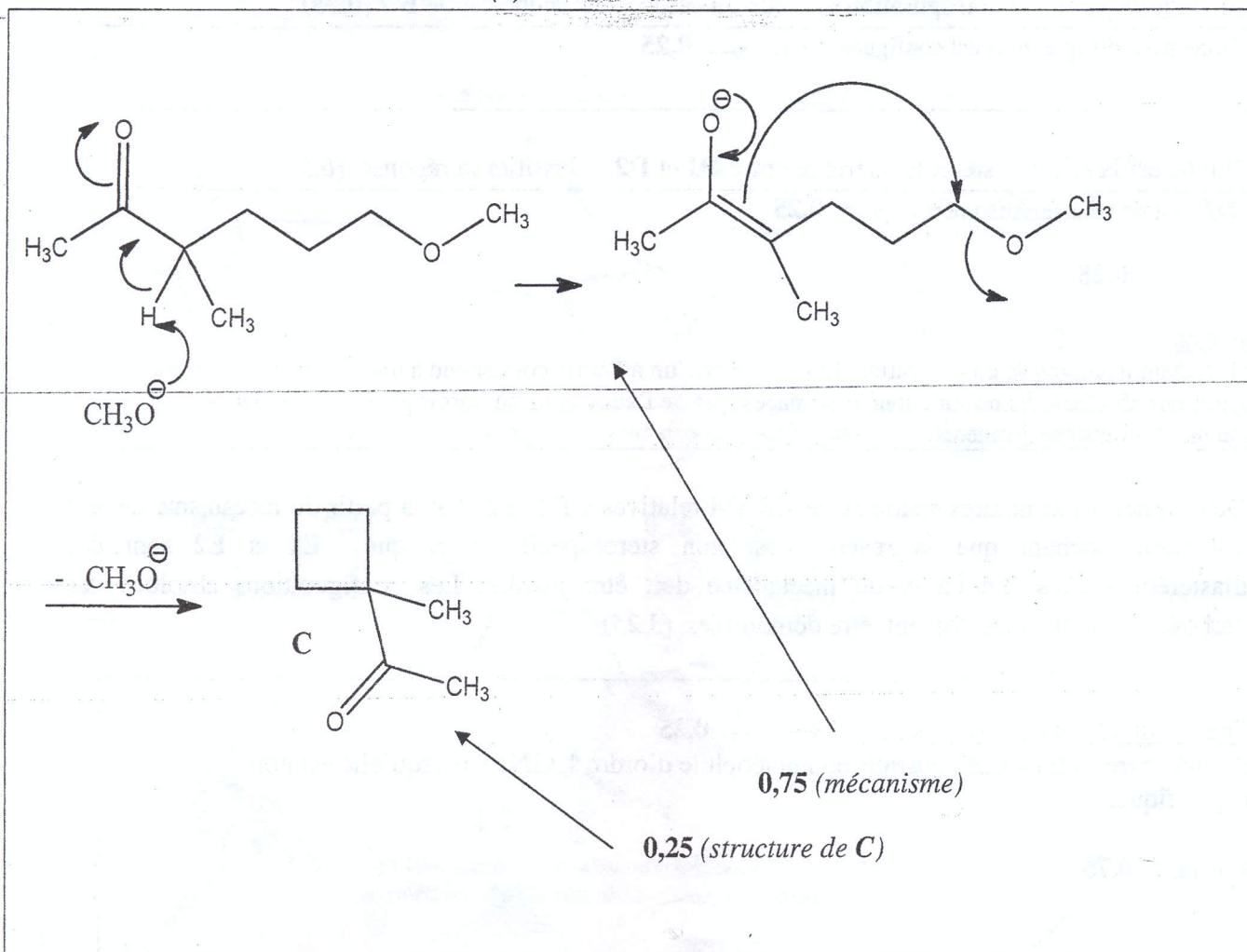
On fait subir à A la suite réactionnelle suivante :



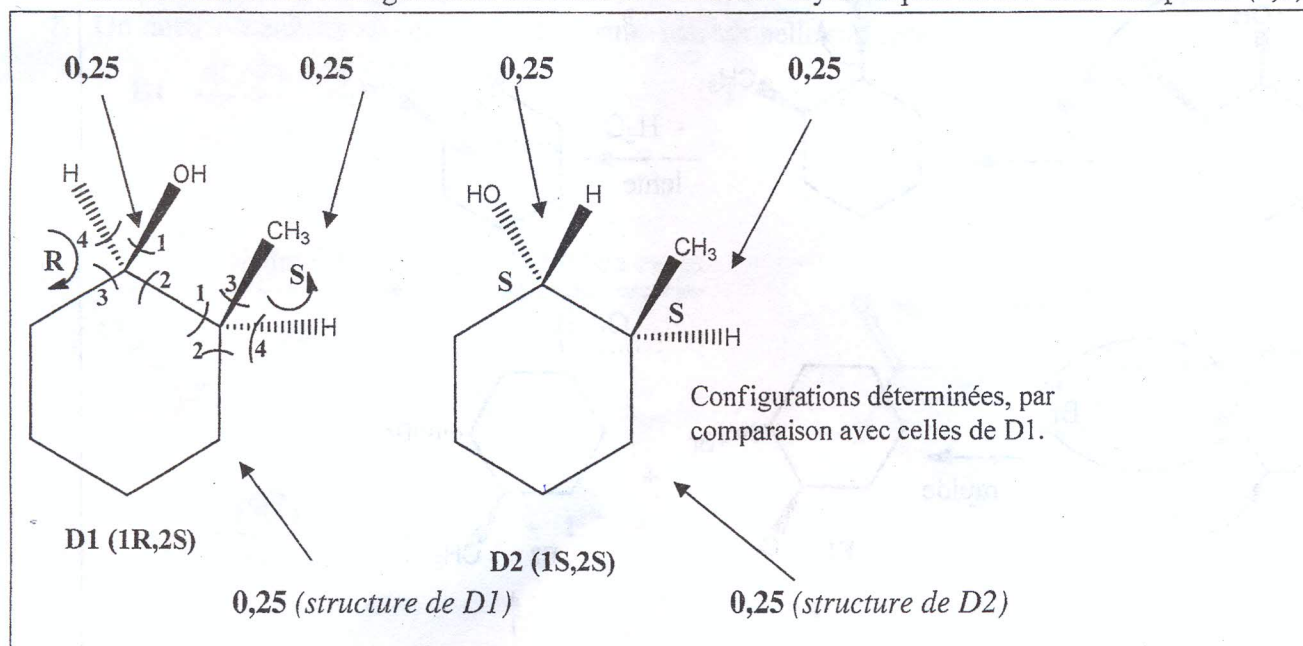
1- Proposer un mécanisme permettant l'obtention de B. (0,75)



- 2- Le composé **C**, est obtenu en même temps que **B**. Déterminer sa structure semi-développée, à partir du mécanisme de son obtention. (1)



- 3- Donner les structures spatiales de CRAM relatives à **D1** et **D2**. La réponse doit être justifiée par la détermination des configurations absolues des carbones asymétriques de ces deux composés. (1,5)



4- En déduire alors, la configuration absolue du carbone asymétrique de **B** ? (0,25)

Le carbone asymétrique de B est configuré « S ». ← 0,25

5- Quelle est la relation stéréoisomérique entre **D1** et **D2** ? Justifier la réponse. (0,5)

D1 et **D2** sont des diastéréoisomères. ← 0,25

Justification

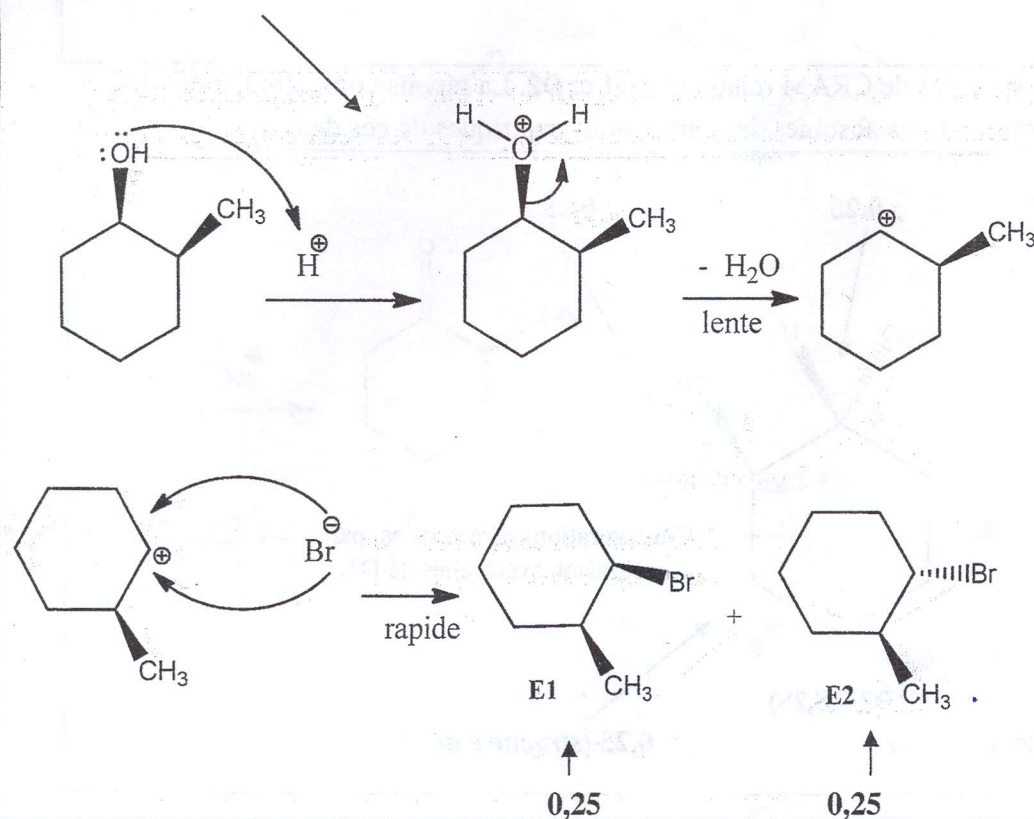
D1 et **D2**, étant isomères de configuration, le passage de l'un à l'autre correspond à une inversion partielle des configurations absolues. Ils ne sont donc pas images l'un de l'autre dans un miroir plan. Ce sont par conséquent, des diastéréoisomères.

6- Déterminer les structures spatiales de CRAM relatives à **E1**, **E2** et **F**, à partir du mécanisme de leur obtention, sachant que la réaction est non stéréospécifique et que **E1** et **E2** sont des diastéréoisomères. Le choix du mécanisme doit être justifié. Les configurations absolues des carbones asymétriques doivent être démontrées. (3,25)

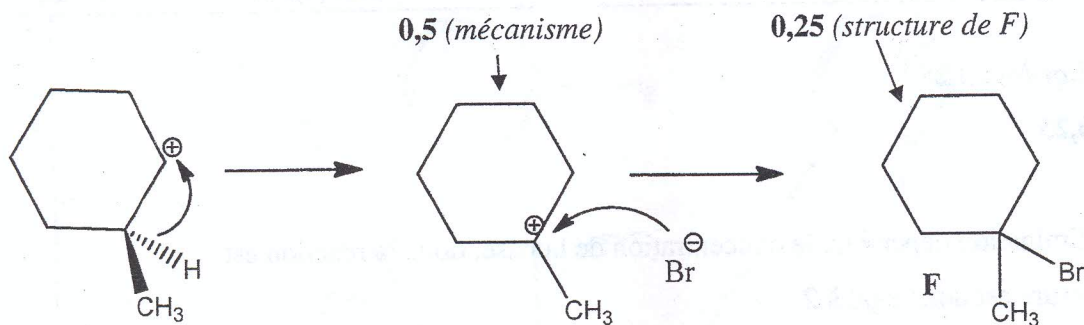
Justification du choix du mécanisme : ← 0,25

La réaction correspond à une substitution nucléophile d'ordre 1 (SN1), puisqu'elle est non stéréospécifique.

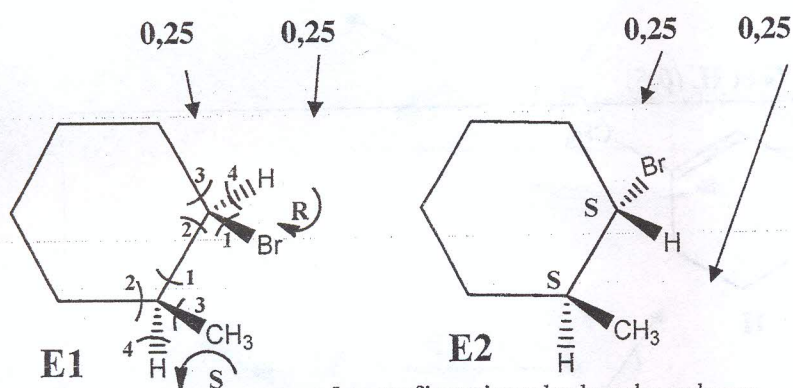
Mécanisme : 0,75



Par ailleurs, le carbocation subit une transposition pour évoluer vers une forme tertiaire plus stable, ce qui permet l'obtention de F :

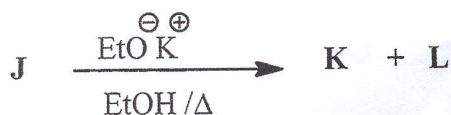
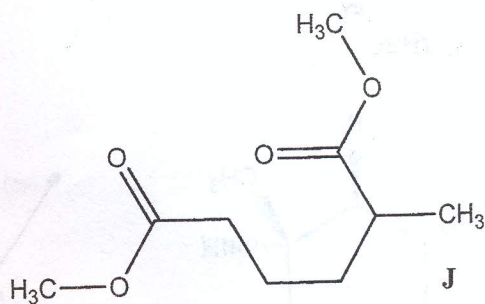
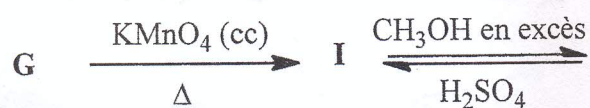
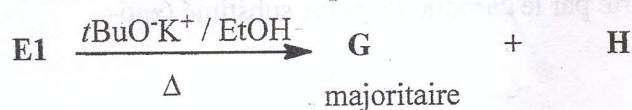


Détermination des configurations absolues : (0,25 pour chaque configuration)



Les configurations absolues des carbones asymétrique de E2, sont déterminées par comparaison avec celles de E1.

7- On fait subir ensuite au composé **E1**, la suite réactionnelle suivante :



7-1 Expérimentalement, il a été constaté que l'augmentation de la concentration de la base ($t\text{BuO}^-\text{K}^+$), lors de l'étape **E1** \longrightarrow **G** + **H**, provoquait une augmentation de la vitesse de la réaction. Quel est l'ordre de cette élimination ? Justifier la réponse. Ecrire alors sa loi de vitesse. (0,75)

Ordre : 0,25

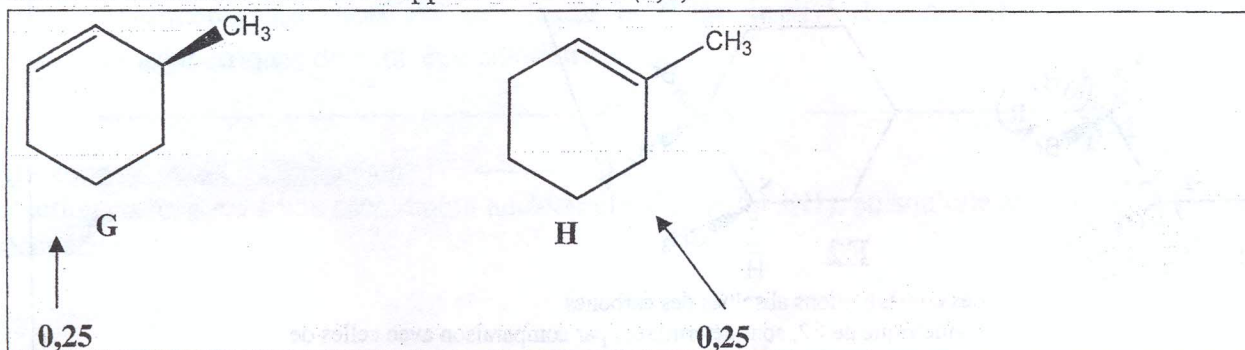
Justification de l'ordre : 0,25

Loi de vitesse : 0,25

La vitesse de l'élimination dépend de la concentration de la base, donc la réaction est bimoléculaire, l'ordre est donc égal à 2.

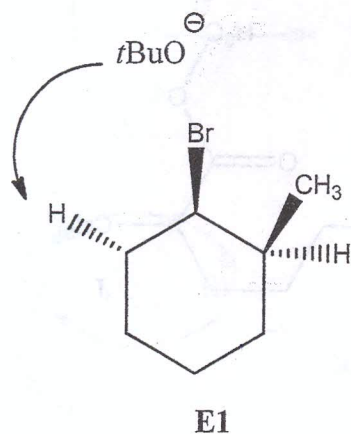
La loi de la vitesse est de la forme : $V = k[\text{E1}][t\text{BuO}^-\text{K}^+]$

7-2 Donner les structures semi-développées de **G** et **H**. (0,5)



7-3 Expliquer pourquoi **G** est majoritaire. (0,25)

G est l'alcène le moins substitué, il est majoritaire dans ce cas, car la base étant encombrée, elle attaquera majoritairement le proton porté par le carbone le moins substitué (anti-saytzev) :

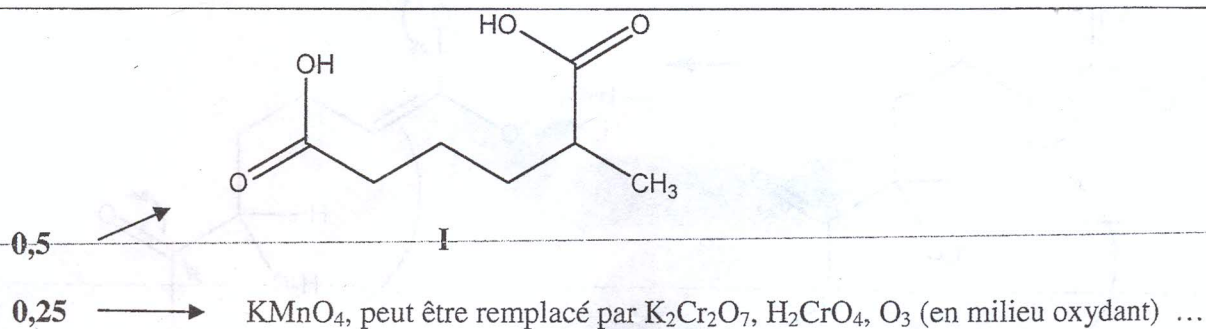


0,25

7-4 Comment peut-on inverser ces proportions ? (0,25)

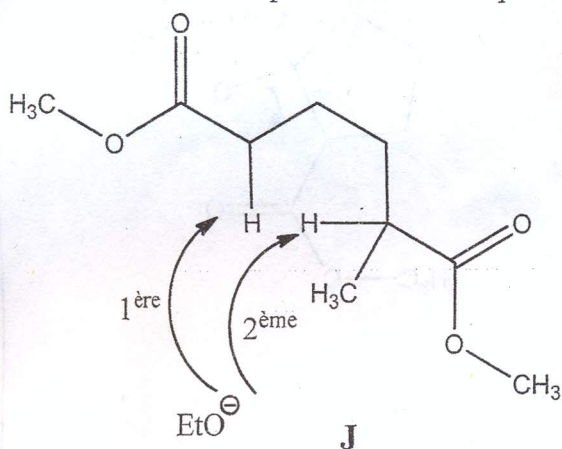
Pour inverser les proportions, il suffit d'utiliser une base forte non encombrée. ← 0,25

7-5 Déterminer la structure du composé **I**. Quel autre réactif, peut être utilisé à la place de KMnO_4 pour conduire à **I** à partir de **G** ? (0,75)



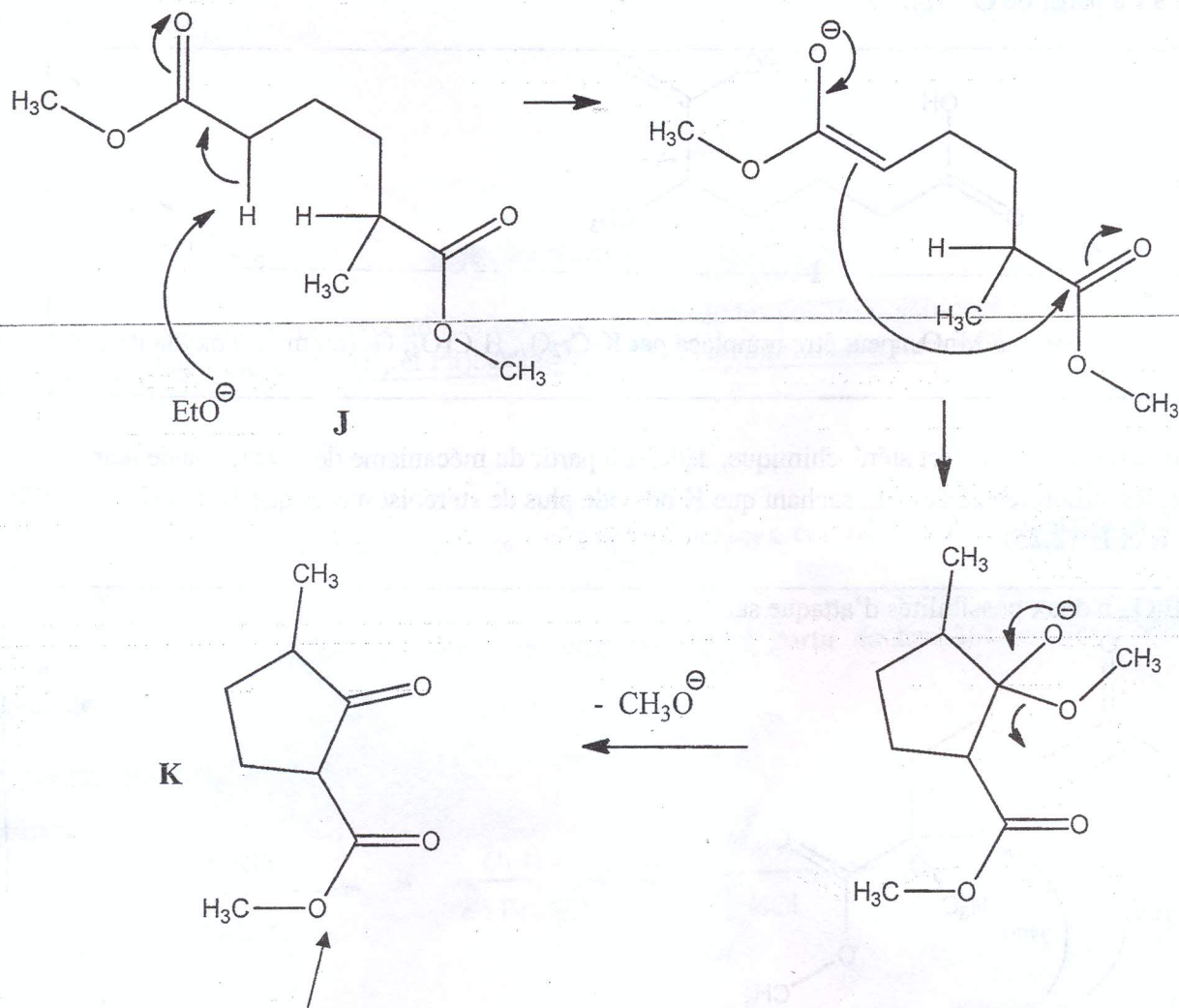
7-6 Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, déduire à partir du mécanisme de la réaction de leur obtention, les structures de **K** et **L**, sachant que **K** possède plus de stéréoisomères que **L**. Justifier le choix de **K** et **L**. (2,25)

La base EtO^- , a deux possibilités d'attaque sur **J** :



Mécanisme J \longrightarrow K 0,75

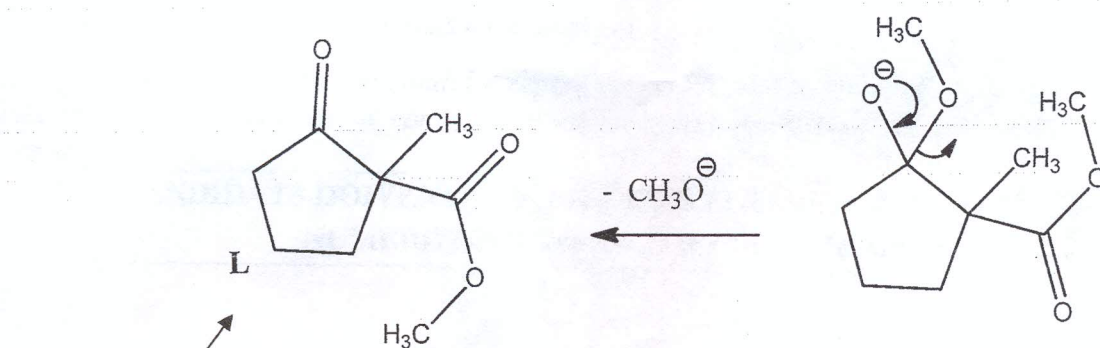
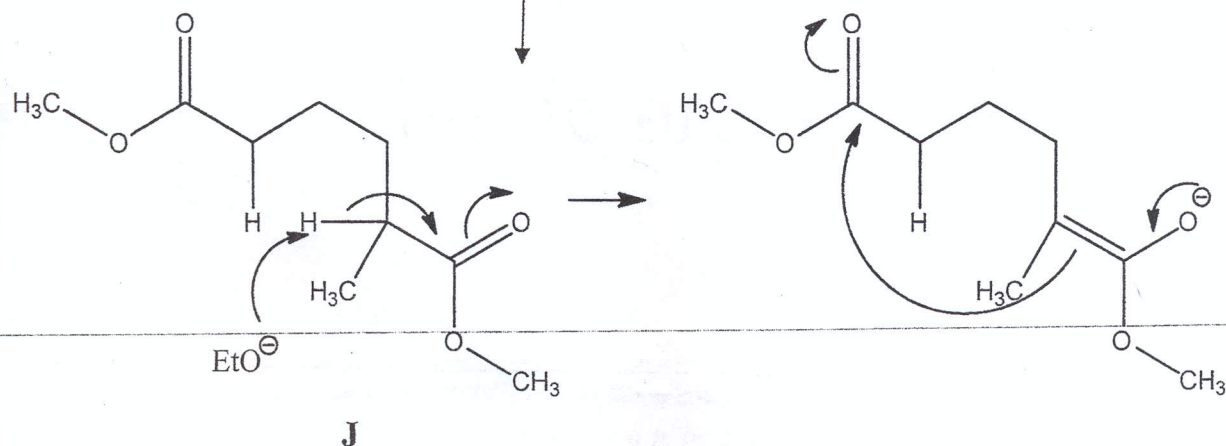
Première possibilité



Structure de K : 0,25

Mécanisme J → L : 0,75

Deuxième possibilité



Structure de L : 0,25

Justification du choix de K et L : 0,25

K est le produit issu de la première possibilité, car ayant deux carbones asymétriques, il engendre quatre stéréoisomères.

Donc L est le produit issu de la deuxième possibilité, ne possédant qu'un seul carbone asymétrique, il n'engendre que deux stéréoisomères.

Fin de l'épreuve