

CONSIGNES

- 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 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 12 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

Notations et données numériques

États des constituants physicochimiques :

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

Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse. Les gaz sont considérés comme parfaits.

Notations :

- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- p_i^σ : pression de vapeur saturante de « i ».
- μ_i^ϕ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase ϕ .
- L'exposant * signifie corps pur.
- L'exposant cd signifie phase condensée.
- 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 : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $N = 14,0$; $Na = 23,0$.
- Électronégativité dans l'échelle de Pauling : $Li = 0,98$ et $N = 3,04$.

À 298 K,

- Potentiel redox standard à $pH = 0$: $E^\ominus (N_2H_{4(aq)} / NH_4OH_{(aq)}) = 0,916 \text{ V} / \text{ESH}$
- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- Constante d'acidité : $K_a (NH_4^+_{(aq)} / NH_4OH_{(aq)}) = 5,37 \times 10^{-10}$
- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$

Equation aux dimensions :

- $[J.C^{-1}] = V$

Problème : Tableau périodique-liaison chimique

La famille des pnictogène est constituée des éléments chimiques suivants : l'azote N, le phosphore P, l'arsenic As, l'antimoine Sb et le bismuth Bi.

1) Déterminer le nombre d'électrons de valence des pnictogène.

2) Trouver le numéro de la colonne (groupe) des pnictogène dans le tableau de la classification périodique des éléments chimiques.

3) L'antimoine est le quatrième pnictogène.

3-a) Dédurre son numéro atomique.

3-b) À quelle période appartient-il ?

4) Classer par ordre décroissant l'électronégativité de Pauling des éléments : Bi, N et As de la famille des pnictogène.

5) Qu'est-ce que le caractère métallique ? Comment évolue le caractère métallique pour la famille des pnictogène ?

6) Quels sont les corps moléculaires dans la liste suivante : N_2 , Bi et Li_3N ? Justifier la réponse.

N
Z=7
Azote

P
Z=15
Phosphore

As
Z=33
Arsenic

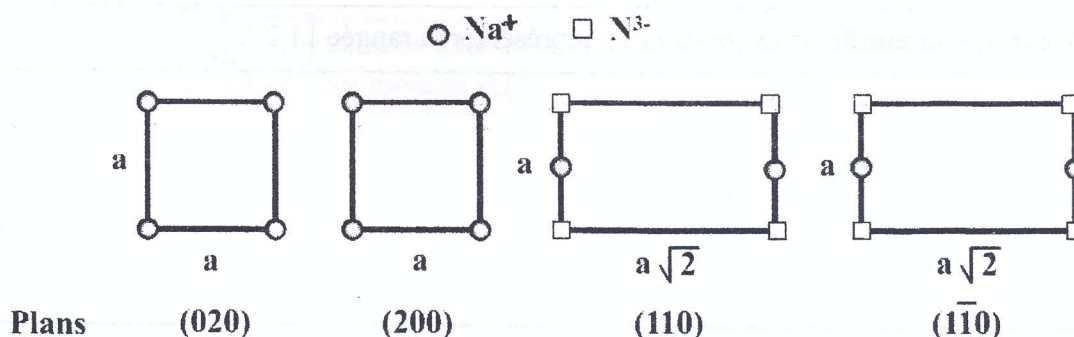
Sb
Z=51
Antimoine

Bi
Z=83
Bismuth

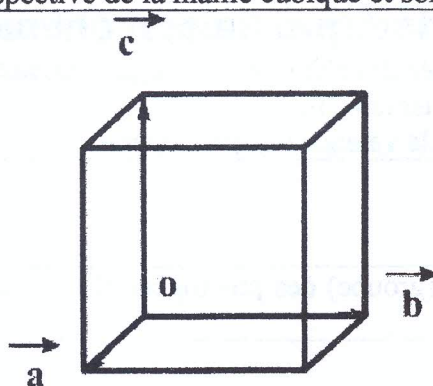
Cristallographie

Le sodium forme avec l'azote un composé ionique de formule Na_uN_v qui cristallise dans une structure de symétrie cubique.

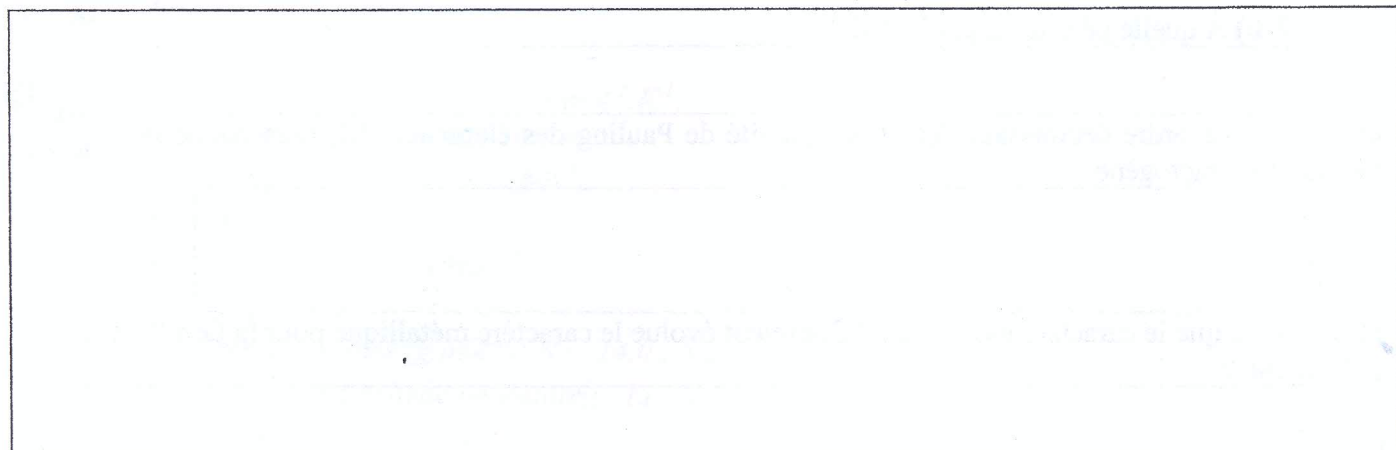
Les traces des ions dans les premiers plans après ceux passant par l'origine des différentes familles de plans réticulaires sont données ci-dessous :



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



2) Donner la projection de la maille et de son contenu sur le plan (\vec{a}, \vec{b})



3) Déterminer la formule chimique de ce composé et le nombre de motifs. Justifier la réponse.

--	--

4) Quelles sont les translations permises ?

--

5) Dédurre le mode de ce réseau.

--

6) En se limitant à la maille de la question 1), représenter la rangée $[\bar{1} \ 2 \ 2]$.

--

7) Déterminer la distance entre deux ions consécutifs appartenant à cette rangée.

8) Donner la coordinence des ions N^{3-} par rapport aux ions Na^+ . Justifier la réponse.

9) Donner les indices de Miller des quatre premières familles de plans réticulaires diffractant les RX de longueur d'onde $\lambda = 154 \text{ pm}$.

10) Parmi ces quatre familles de plans, il y a une pour laquelle tous les indices de Miller sont impairs pour laquelle l'angles de diffraction du premier ordre vaut $\theta = 16,38^\circ$. Donner l'expression puis calculer :

10-a) le paramètre « a » de la maille ;

--	--

10-b) la masse volumique de ce composé.

Problème : étude de l'équilibre liquide-vapeur du diazote pur

1) Rappeler la définition du potentiel chimique d'un corps pur dans une phase φ , μ^{φ} à partir de l'enthalpie libre du corps pur G^{φ} .

2) Soit un système fermé contenant une certaine quantité d'un corps pur dans une phase φ . Donner l'expression de la différentielle de son l'enthalpie libre molaire dG_m^{φ} .

3) Établir l'expression du potentiel chimique d'un corps pur en phase condensée à une température T en fonction de la pression p et du potentiel chimique standard : $\mu_T^{\ominus, \text{cd}}$ à la température T , en supposant que son volume molaire V_m^{cd} indépendant de la pression.

Nous supposons dans la suite du problème que le terme en V_m^{cd} est négligeable.

4) Donner l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température T en fonction de la pression p , de la pression de référence p^\ominus et du potentiel chimique standard : $\mu_T^{\ominus, \text{g}}$.

5) Soit un système fermé contenant du diazote dans deux phases (liquide et gaz) en équilibre.

5-a) Quelle est la relation entre les potentiels chimiques du diazote pur à l'équilibre ?

5-b) Trouver l'expression du logarithme népérien de la pression d'équilibre p_{liq}^σ entre la phase liquide et la phase gazeuse du diazote pur : $\text{Ln}(p_{\text{liq}}^\sigma / p^\ominus)$, en fonction des potentiels chimiques standard $\mu_T^{\ominus, \text{liq}}$ et $\mu_T^{\ominus, \text{g}}$ du diazote pur.

5-c) À partir de la relation $\left(\frac{\partial(G/T)}{\partial T}\right) = -\frac{H}{T^2}$, exprimer $\left(\frac{\partial(\mu^\ominus/T)}{\partial T}\right)$; on notera H_m^\ominus , l'enthalpie molaire standard.

5-d) Montrer à partir des deux questions précédentes que la différentielle de la pression d'équilibre, en fonction de la température T suit la loi différentielle :

$$\frac{d[\text{Ln}(p_{\text{liq}}^\sigma / p^\ominus)]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T^2}$$

Où $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$, désigne l'enthalpie molaire standard de vaporisation du diazote, supposée indépendante de la température T .

--	--

5-e) Montrer qu'on peut exprimer la pression de vapeur saturante du diazote pur en fonction de la température sous la forme :

$$\ln\left(\frac{p_{liq}^{\sigma}}{p^{\ominus}}\right) = A - \frac{B}{T}$$

A et B sont des constantes.

--	--

5-f) Sachant que l'enthalpie molaire standard de vaporisation de $N_2(liq)$: $\Delta_{vap}H_m^{\ominus} = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ et la température de vaporisation standard : $T_{vap}^{\ominus} = 77,34 \text{ K}$, déterminer les valeurs des constantes A et B lorsque la pression est exprimée en bar et la température absolue T en K.

--

Problème : Diagramme d'équilibre liquide-solide

On envisage de tracer sous la pression de 1 bar, le diagramme de phases d'équilibre solide-liquide de système eau(H_2O)-hydrazine(N_2H_4).

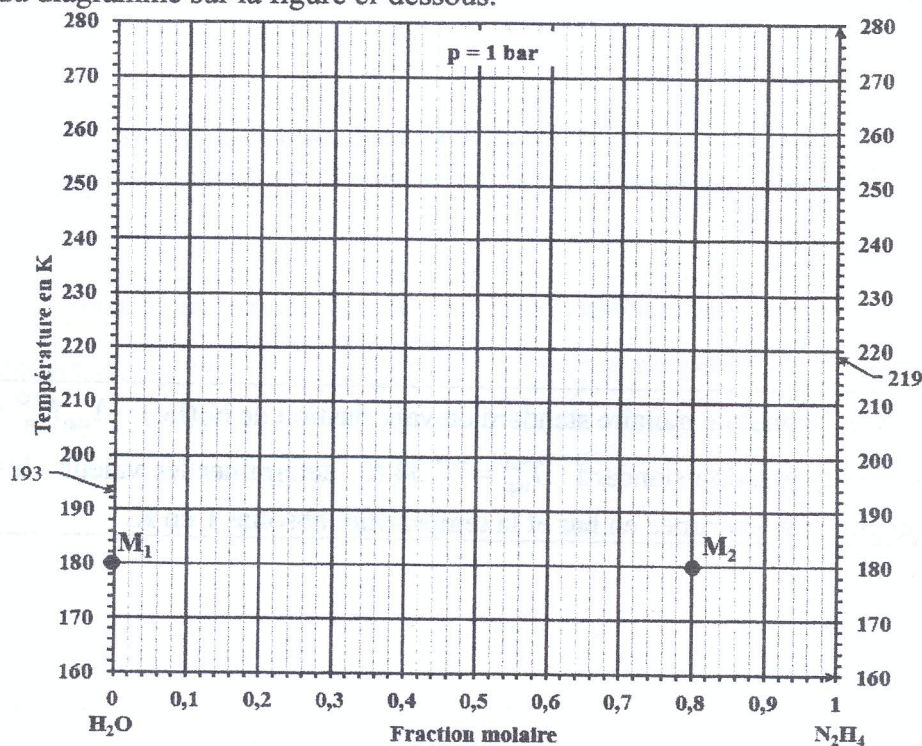
On dispose des informations suivantes :

- Les mélanges eau- hydrazine :
 - Sont totalement non solubles à l'état solide.
 - Donnent un diagramme d'équilibre présentant un composé défini : le monohydrate d'hydrazine $N_2H_4 \cdot H_2O_{(sd)}$.
- Les températures de fusion de l'eau, l'hydrazine et du monohydrate d'hydrazine sont respectivement 273 ; 275 et 222 K.

Sur ce diagramme binaire on peut noter :

- Pour $x_{N_2H_4} = 0,20$, la formation d'un composé défini qui se décompose à une température 193 K inférieure à sa température de fusion.
- L'existence de deux points eutectiques : le premier à une température $T = 186$ K pour une composition 28% molaire en hydrazine, le second à $T = 219$ K pour 56 % mole en hydrazine.
- L'existence d'un point péritectique à $T = 193$ K, pour $x_{N_2H_4} = 0,26$.

1) Tracer l'allure du diagramme sur la figure ci-dessous.



2) Déterminer la formule chimique du composé défini à 20% molaire d'hydrazine. Écrire la formule sous la forme $(N_2H_4)_u \cdot v(H_2O)$

3) Indiquer la nature de fusion de chacun des composés définis.

4) Indiquer sur le diagramme la nature des phases présentes dans **trois domaines** de votre choix.

5) Donner la nature de chacune des transformations obtenues à 186 K, 219 K et à 193 K et les équations correspondantes.

6) À quoi sont dues les ruptures de pente observées sur les courbes d'analyse thermique, lors du chauffage d'un mélange binaire ?

7) Comment justifier que l'on observe parfois des paliers de température sur les courbes d'analyse thermique ?

8) Donner les allures des courbes d'analyse thermique de chauffage jusqu'à 280 K des systèmes représentés par les points M_1 et M_2 sur le diagramme.

Problème : électrochimie

I- Constantes d'équilibres associées aux réactions acido-basique

En solution aqueuse, l'acide $N_2H_6^{2+}$ est un diacide dont les constantes d'acidité à 25°C, sont respectivement égales à $K_{a1} = 10^{-0,30}$ et $K_{a2} = 10^{-7,9}$.

1) Écrire l'équation de la réaction mettant en jeu le couple $N_2H_{6(aq)}^{2+} / N_2H_{4(aq)}$.

2) S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier la réponse.

3) Écrire la loi d'action de masse correspondant à cette réaction.

4) Déterminer la valeur de sa constante d'équilibre.

II- Détermination des potentiels standard d'oxydoréduction :

On donne à 298 K, les potentiels redox standard à pH = 0 :

Couple	$N_{2(g)} / N_2H_{6(aq)}^{2+}$	$N_{2(g)} / NH_{4(aq)}^+$
$E^\ominus (Ox / red) / \text{en } (V / ESH)$	-0,196	0,275

5) Écrire l'équation-bilan de la réaction associée à chacun de ces deux couples redox.

6) Dédurre la valeur du potentiel redox standard du couple $N_2H_{6(aq)}^{2+} / NH_{4(aq)}^+$.

On donne à 298 K, les potentiels chimiques standard des entités :

Entités	$N_2H_{5(aq)}^+$	$NH_{4(aq)}^+$	$H_{2(g)}$	$H_{(aq)}^+$
$\mu^\ominus (kJ.mol^{-1})$	80,6	-78,0	0	0

7) Montrer que l'expression du potentiel standard redox du couple redox $N_2H_{5(aq)}^+ / NH_{4(aq)}^+$ s'écrit en fonction des potentiels chimiques standard des différentes entités qui apparaissent dans l'équation-bilan de la réaction associée à ce couple. Calculer sa valeur.

III- Étude du diagramme de Pourbaix

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'azote à 298 K, pour une concentration totale en atomes d'azote dissous $C_{\text{tra}} = 0,10 \text{ mol.L}^{-1}$.

8) Déterminer le nombre (degré) d'oxydation de l'atome d'azote dans chacune des entités suivantes :

$N_2H_{4(aq)}$, $N_2H_{5(aq)}^+$, $N_2H_{6(aq)}^{2+}$, $NH_4(aq)^+$ et $NH_4OH(aq)$.

--

9) Classer ces entités par nombre d'oxydation croissant en fonction de pH et déterminer les valeurs des pH limitant les frontières verticales.

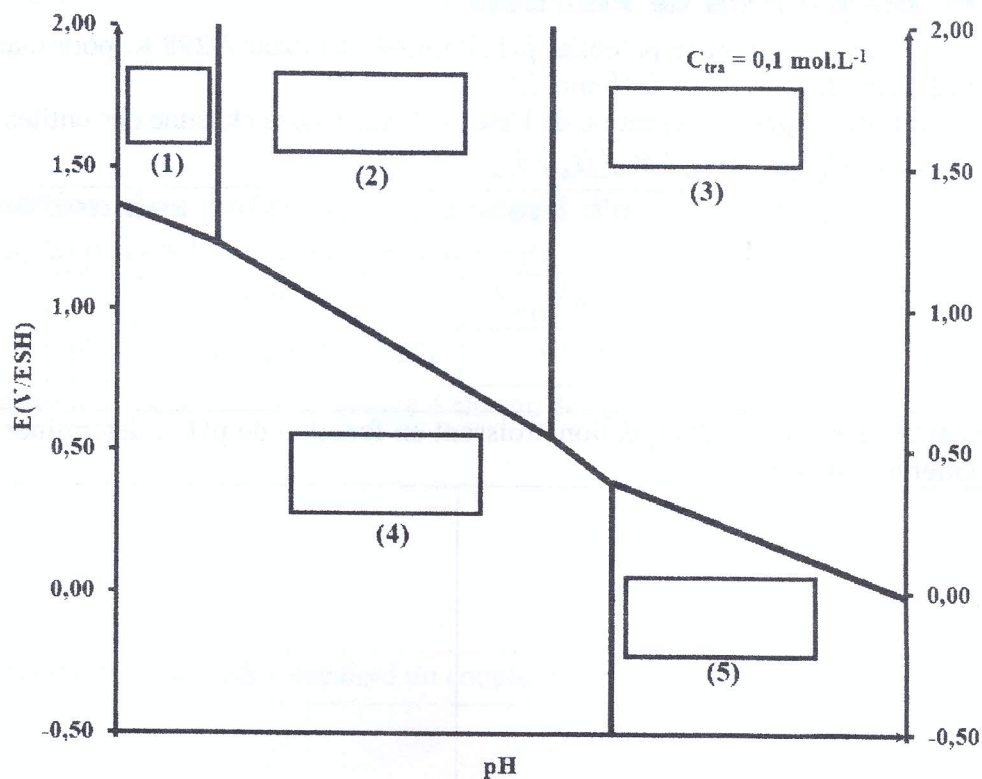
--	--

--

10) Identifier les différents couples redox mis en jeu.

--	--

11) Indexer le diagramme ci-dessous en affectant les entités dans les domaines correspondants.



12) Déterminer l'expression numérique de la frontière séparant les domaines (3) et (5) en fonction du pH.

Blank area for the answer to question 12.

FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Cette épreuve comporte 12 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 14 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 14, 2 sur 14,, 14 sur 14.

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 :

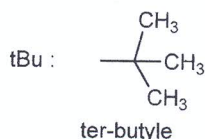
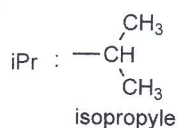


Table de RMN du proton

Protons CH ₃ δ ppm	Protons CH ₂ δ ppm	Protons CH δ ppm
CH ₃ -C 0.9	CH ₂ -C 1.3	CH-R 1.5
CH ₃ -C-O 1.3	CH ₂ -C-O 1.9	CH-C-O 2.0
CH ₃ -C-Cl 1.4-1.7	CH ₂ -C-Cl 1.7-2	CH-C=C 2.6
CH ₃ -C-Br 1.6-1.9	CH ₂ -C-Br 1.9-2.2	CH-Ar 3.0
CH ₃ -C-I 1.8-2	CH ₂ -C=C 2.3	CH-CO-R 2.7
CH ₃ -C=C 1.6	CH ₂ -Ar 2.6-2.8	CH-NH 2.8
CH ₃ -Ar 2.1-2.3	CH ₂ -CO-R 2.3-2.4	CH-O 3.7-3.9
CH ₃ -CO-R 2-2.2	CH ₂ -NH 2.4-2.5	CH-Cl 4.1-4.3
CH ₃ -NH 2.1-2.3	CH ₂ -O 3.2-3.4	CH-Br 4.2-4.4
CH ₃ -O 3.3	CH ₂ -O-CO 4.1-4.3	CH-I 4.3-4.4
	CH ₂ -Cl 3.6-3.7	
	CH ₂ -Br 3.4-3.5	
	CH ₂ -I 3.2-3.3	

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

Table d'Infra-Rouge

Liaison	Nombre d'ondes en cm ⁻¹
C≡C	1600-1650
C≡C	2100-2220
O-H libre	3500-3700
C-O-C (éthers, esters)	1050-1260
C=O amides	1630-1710
C=O cétones, aldéhydes	1650-1740
C=O acides carboxyliques	1660-1740
C=O esters	1700-1750
C=O halogénures d'acides	1785-1815
N-H amines (primaires, secondaires)	3100-3500

Problème 1 (3.5 points)

On considère la structure **A** de formule brute $C_{10}H_{19}ClO$.

Pour déterminer la formule semi-développée plane de **A**, on fait appel à la spectroscopie Infra-Rouge et à la spectroscopie RMN du proton.

On obtient les résultats suivants :

Infra-Rouge :

Plusieurs bandes d'absorption parmi lesquelles, une vers 1730 cm^{-1} .

RMN 1H :

Le spectre RMN du proton, fait apparaître les signaux suivants :

- Un singulet vers 1.20 ppm (9)
- Un singulet vers 1.64 ppm (6)
- Un triplet vers 1.77 ppm (2)
- Un triplet vers 2.40 ppm (2)

Les rapports d'intégration sont indiqués entre les parenthèses.

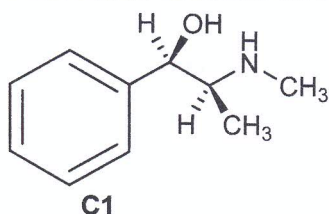
1- Indiquer les groupes d'atomes pouvant correspondre à la bande d'absorption Infra-Rouge.

2- Proposer pour chaque signal du spectre RMN 1H , le groupe de protons pouvant lui correspondre.

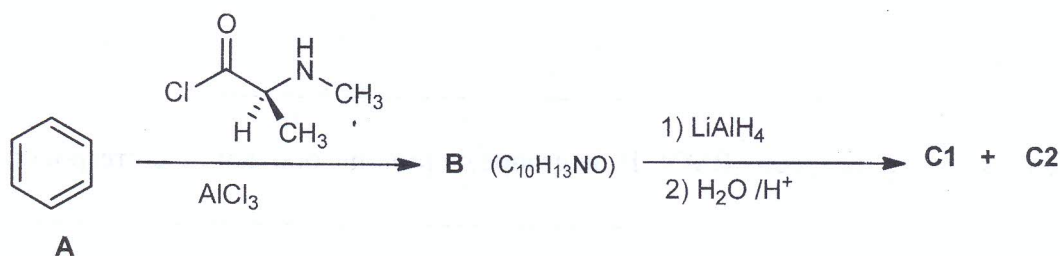
3- Proposer une formule semi-développée plane pouvant correspondre aux données relatives à A.

Problème 2 (6,75 points) Autour de la chimie de l'éphédrine

L'éphédrine, est une molécule extraite de certaines plantes et utilisée contre l'hypotension. Elle se trouve sous la forme de deux énantiomères **C1** et **C3**. Le dérivé **C1** est représenté ci-dessous :



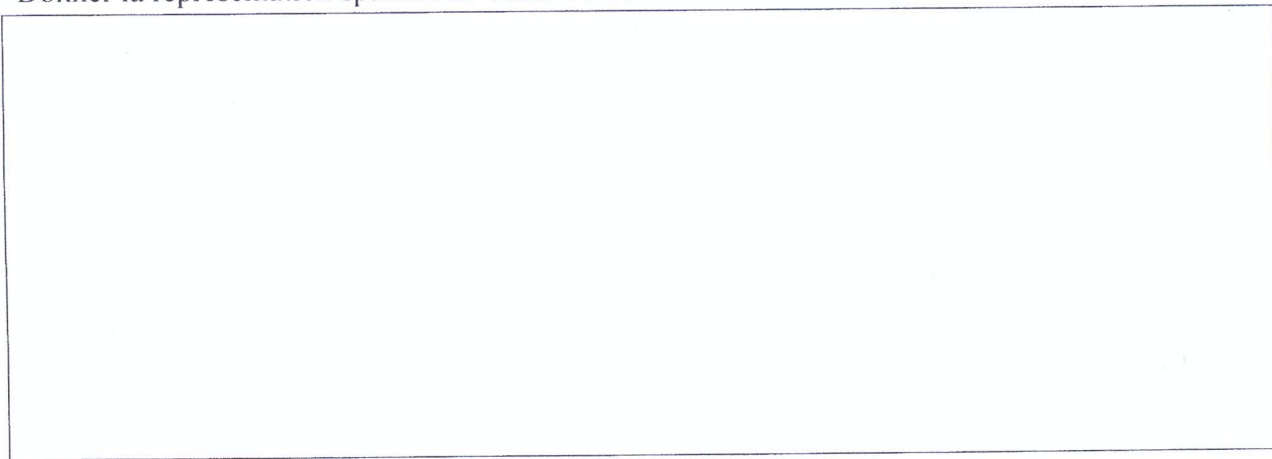
L'énantiomère **C1** peut être facilement obtenu à partir du benzène selon le processus réactionnel suivant :



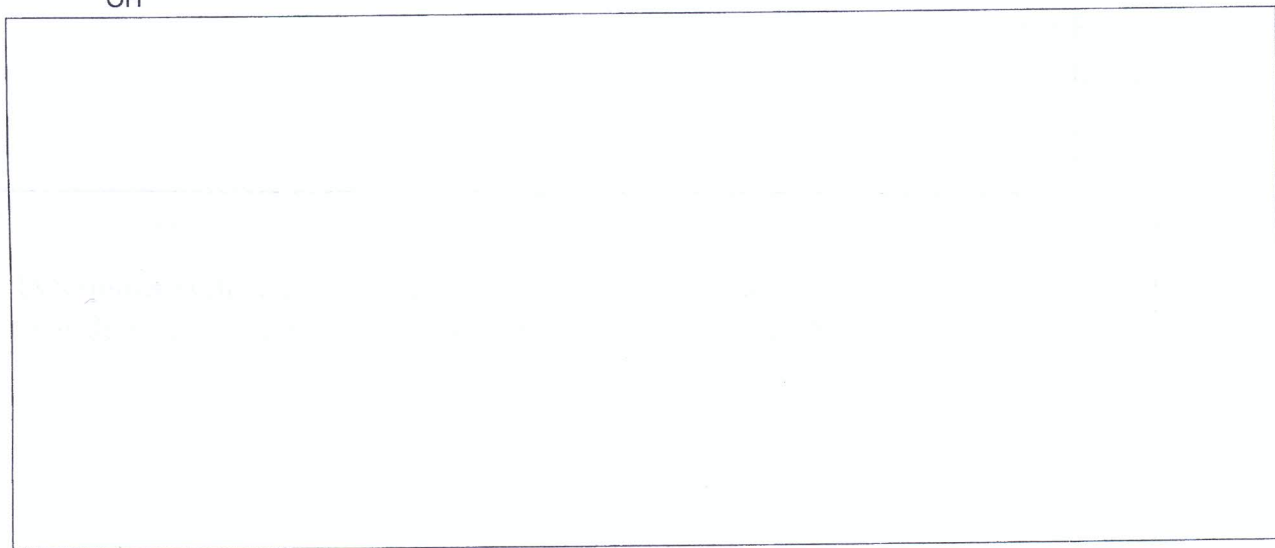
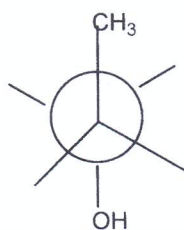
- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **C1**. Les réponses doivent être justifiées.

- Donner le nom complet de **C1** d'après la nomenclature internationale.

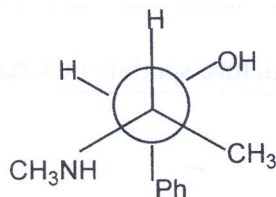
3- Donner la représentation spatiale de Cram de **C3**.



4- Compléter la projection de Newman ci-dessous de **C1** :



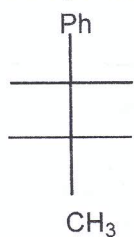
5- On considère maintenant la projection de Newman de la structure **C'** suivante :



C'

Déterminer la relation stéréochimique entre **C1** et **C'**. Justifier.

6- Compléter la projection de Fisher ci-dessous de **C1** :



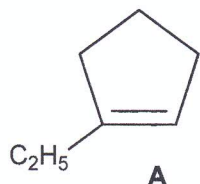
7- Détailler le mécanisme de l'étape **A** \rightarrow **B** et en déduire la structure spatiale de Cram de **B**.

- 8- Déterminer la structure spatiale de Cram de **C2** sachant qu'il a la même formule brute que **C1** et en déduire les configurations absolues de ses carbones asymétriques.

- 9- Un mélange constitué de 50% de **C2** et 50% de **C3**, peut-il avoir un pouvoir rotatoire ? justifier.

Problème 3 (9.75 points) Synthèses à partir d'un alcène cyclique

On considère l'alcène cyclique **A** représenté ci-dessous :

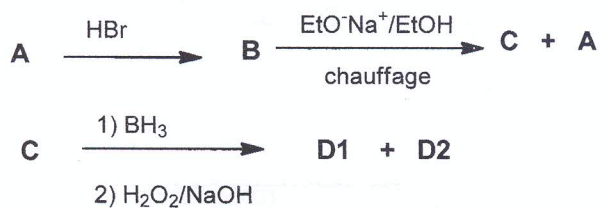


- 1- Donner le nom de **A** selon la nomenclature internationale.

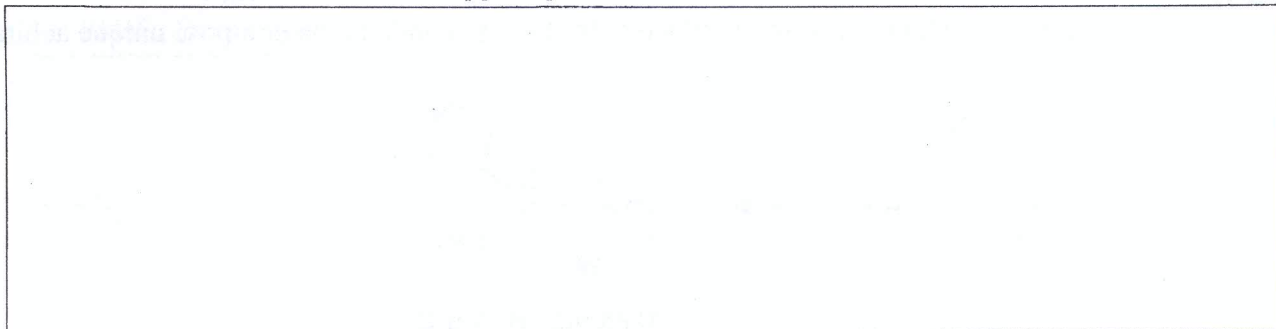
- 2- L'alcène **A** peut être obtenu à partir de deux alcools différents, **Y** et **Z**, par déshydratation en milieu acide. Proposer des structures pouvant correspondre à ces deux alcools, sachant que **Z** est chiral.

- 3- Détailler le mécanisme d'obtention de **A** à partir de **Z** et en déduire la structure semi-développée plane de l'alcène **U** obtenu avec **A**. Indiquer lequel parmi **A** et **U** est majoritaire.

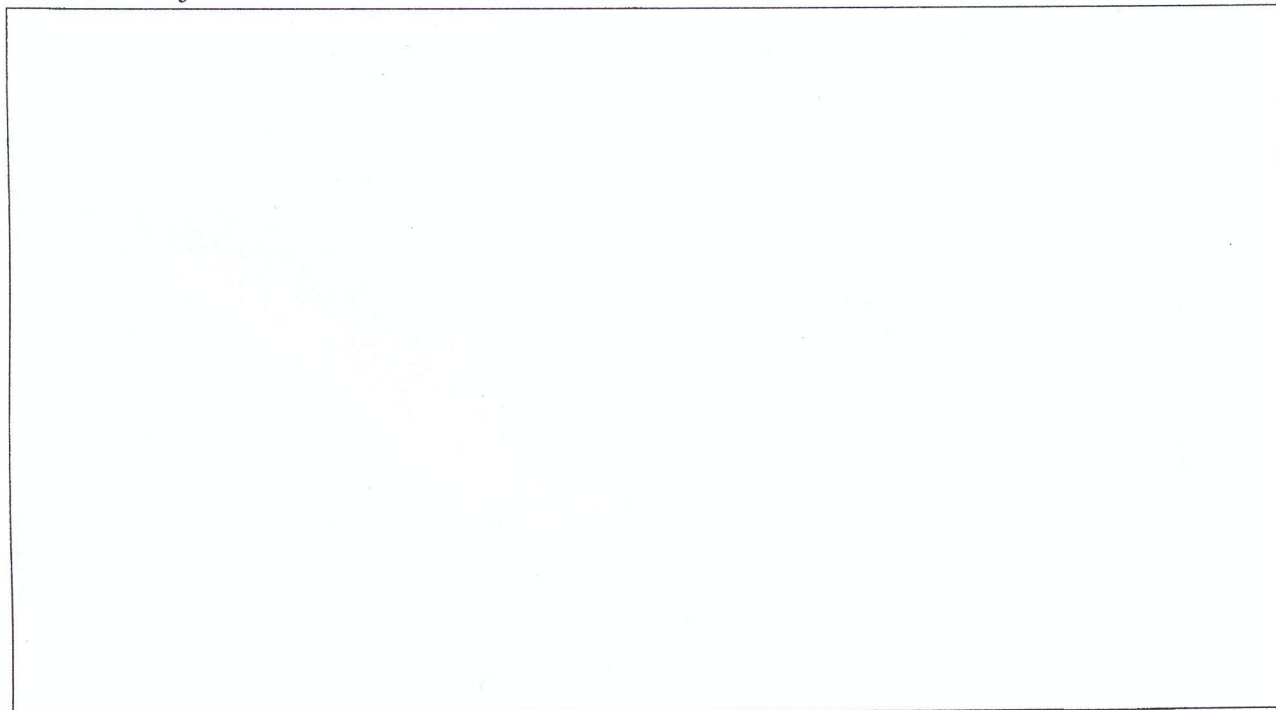
On fait maintenant subir à **A** la suite réactionnelle suivante :



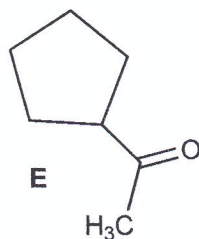
4- Donner les structures semi-développées planes de **B** et de **C**.



5- Sachant que **D1** et **D2** ont la même formule brute, donner leurs structures spatiales de Cram sachant que le carbone asymétrique de **D1** est configuré « R ». Les configurations absolues doivent être justifiées.



6- L'oxydation de **D1** ou **D2**, permet l'obtention de la cétone **E** :

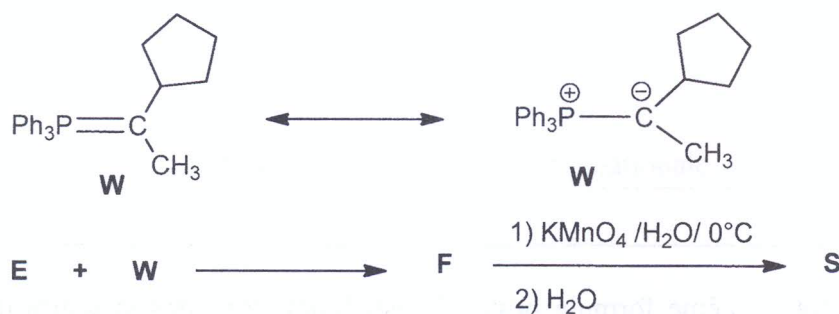


Proposer un réactif (avec catalyseur si nécessaire) permettant le passage de **D1** ou **D2** à **E** :



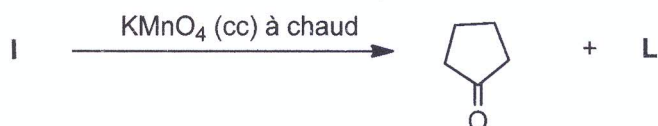
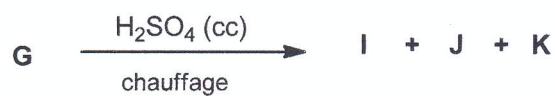
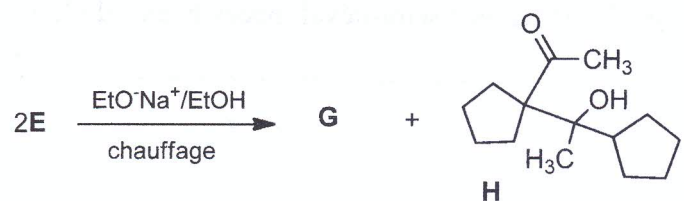
L'action de l'ylure de phosphore **W** sur **E** permet l'obtention du composé **F**.

L'addition de KMnO_4 en solution diluée à froid sur **F**, conduit à un composé unique achiral **S** :



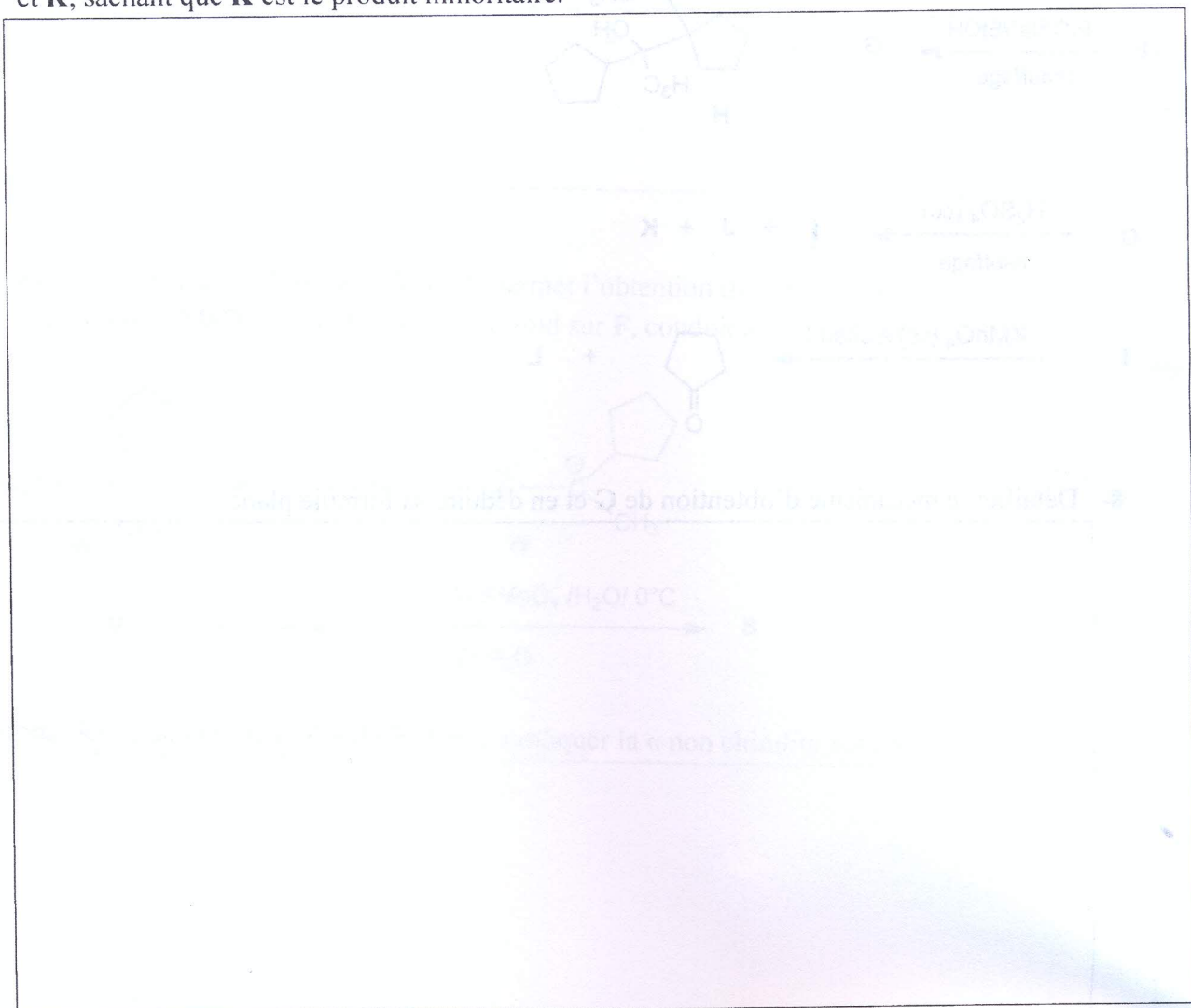
7- Donner les structures spatiales de **F** et **S** et expliquer la « non chiralité » de **S**.

On fait maintenant subir à deux moles de **E** la suite réactionnelle suivante :

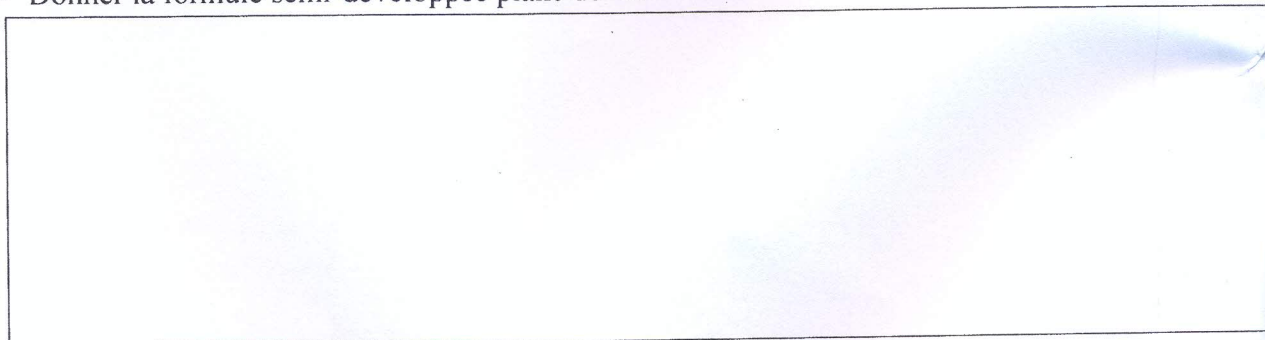


8- Détailler le mécanisme d'obtention de **G** et en déduire sa formule plane.

- 9- Déterminer à partir du mécanisme de la réaction, les structures semi-développées planes de **I**, **J** et **K**, sachant que **K** est le produit minoritaire.



- 10- Donner la formule semi-développée plane de **L**.



Fin

