

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

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

### Table d'Infra-Rouge

| Liaison                             | Nombre d'ondes en cm <sup>-1</sup> |
|-------------------------------------|------------------------------------|
| 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  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

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.

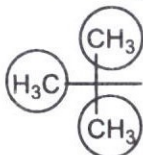
1- Indiquer les groupes d'atomes pouvant correspondre à la bande d'absorption Infra-Rouge.

$1730\text{ cm}^{-1}$  : C=O

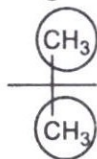
0.25

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

- Singulet de 9H à 1.20 ppm :



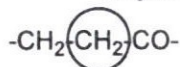
- Singulet de 6H vers 1.64 ppm



- Triplet de 2H vers 1.77 ppm :

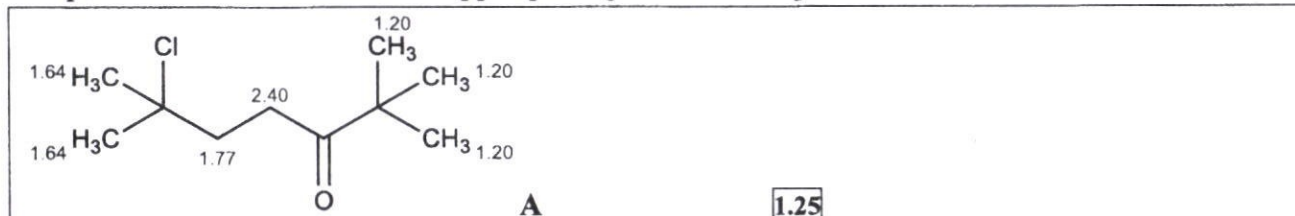


- Triplet de 2H vers 2.40 ppm :



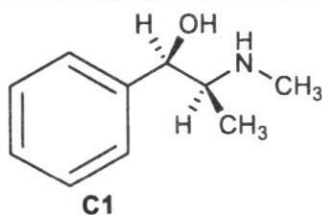
0.5 x 4 : pour chaque signal (0.5)

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

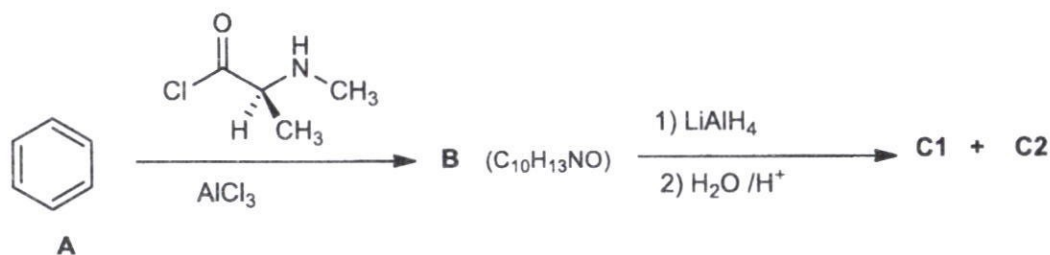


## Problème 2 (6.75 points) Autour de la chimie de l'éphédrine

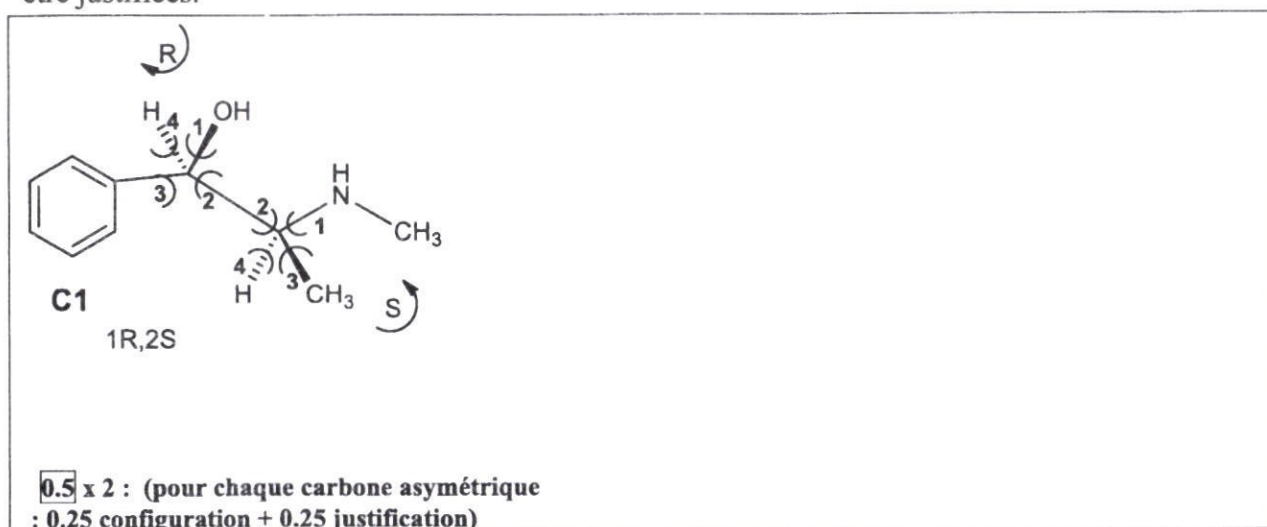
L'éphédrine, est une molécule extraite de certaines plantes et utilisée contre l'hypotension. Elle se trouve sous la forme de deux énantiomères **C1** et **C3**. Le dérivé **C1** est représenté ci-dessous :



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



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

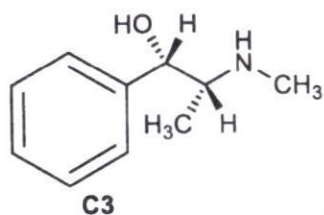


- 2- Donner le nom complet de **C1** d'après la nomenclature internationale.

(1R,2S)-2-(méthylamino)-1-phénylpropan-1-ol 0.5

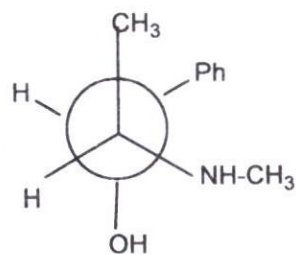
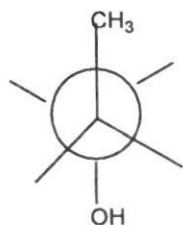


3- Donner la représentation spatiale de Cram de **C3**.



0.5

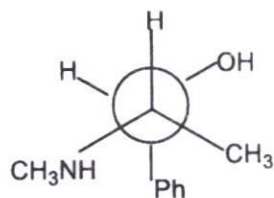
4- Compléter la projection de Newman ci-dessous de **C1** :



**C1**

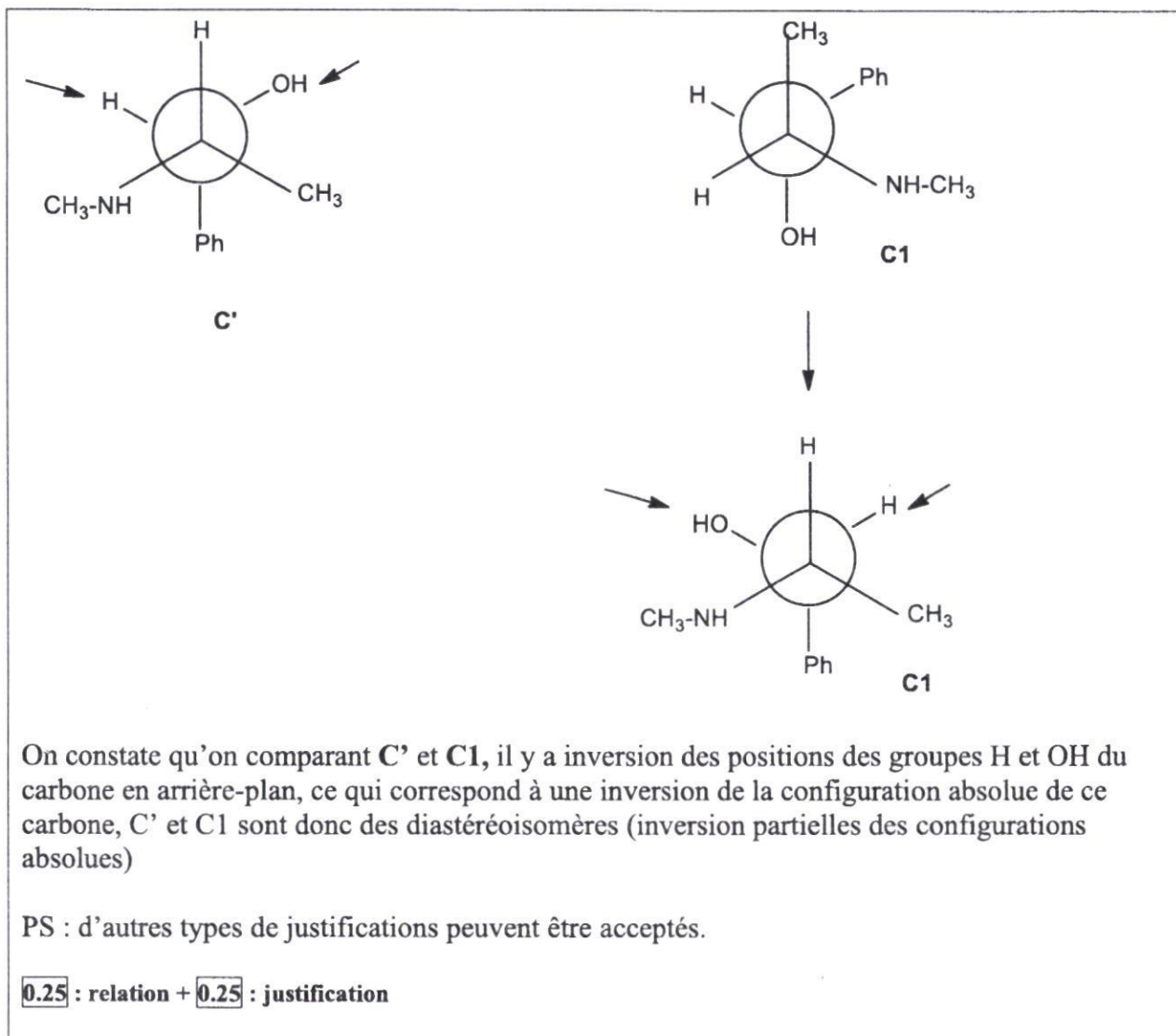
0.5

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

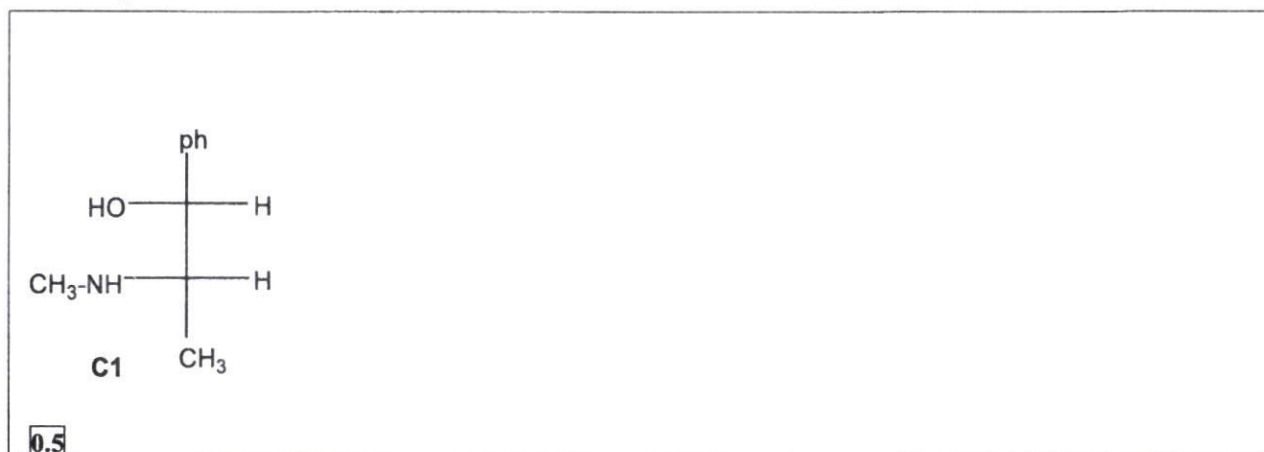


**C'**

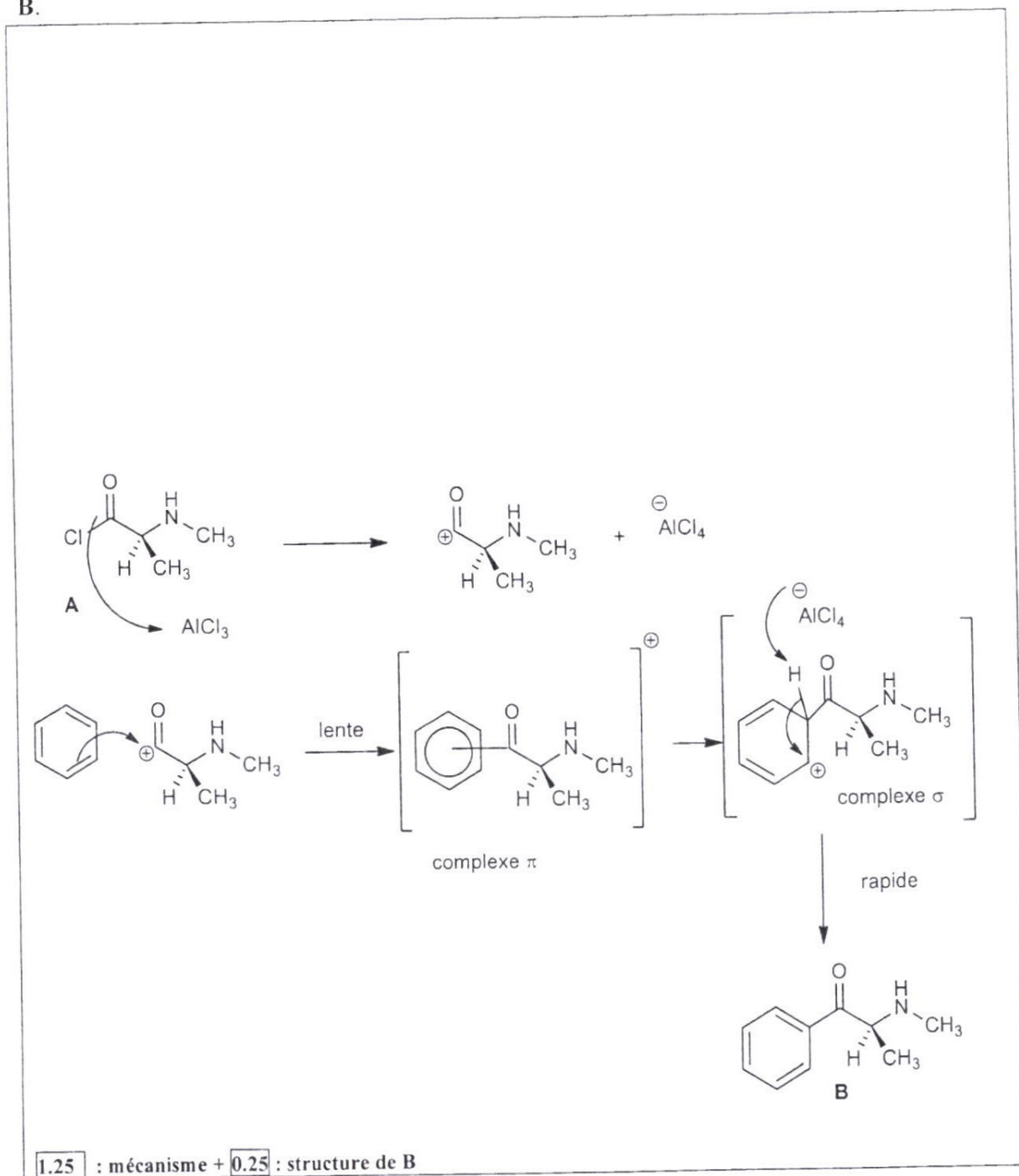
Déterminer la relation stéréochimique entre **C1** et **C'**. Justifier.



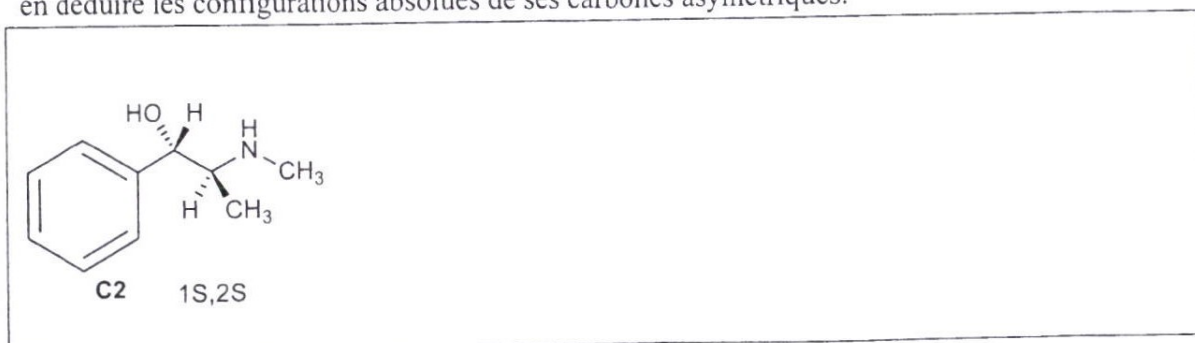
6- Compléter la projection de Fisher ci-dessous de **C1** :



- 7- Détailler le mécanisme de l'étape A  $\longrightarrow$  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.



La justification des configurations absolues n'a pas été demandée, cependant ces configurations sont déterminées facilement par comparaison avec la structure de **C1**.

**0.25** : structure + **0.25** x 2 : configurations (justifications non demandées)

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

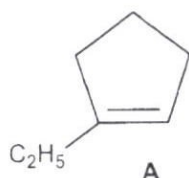
**C3** étant énantiomère de **C1**, il est donc configuré (1S,2R).

Donc un mélange de 50% de **C2** (1S,2S) et 50% **C3** (1S,2R) n'est pas racémique, puisque ce sont des diastéréoisomères, il peut donc avoir un pouvoir rotatoire.

**0.5** : pouvoir rotatoire + **0.5** : justification

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

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

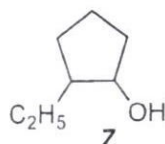
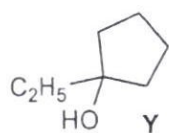


- 1- Donner le nom de **A** selon la nomenclature internationale.

1-Ethylcyclopentène

**0.25**

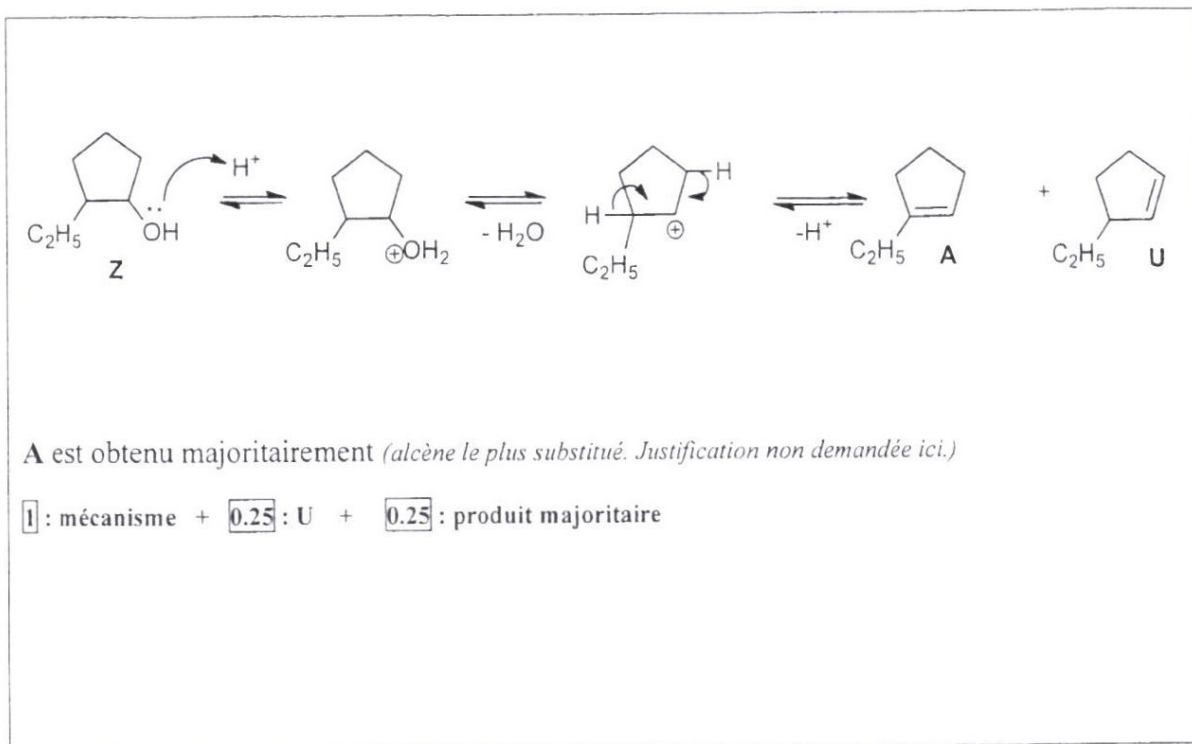
- 2- L'alcène **A** peut être obtenu à partir de deux alcools différents, **Y** et **Z**, par déshydratation en milieu acide. Proposer des structures pouvant correspondre à ces deux alcools, sachant que **Z** est chiral.



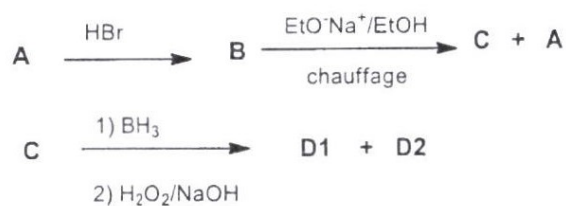
**0.5** x 2

- 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.

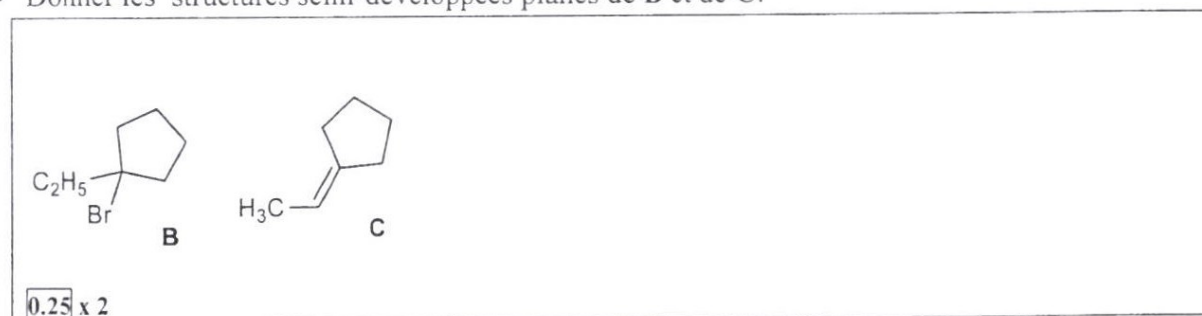




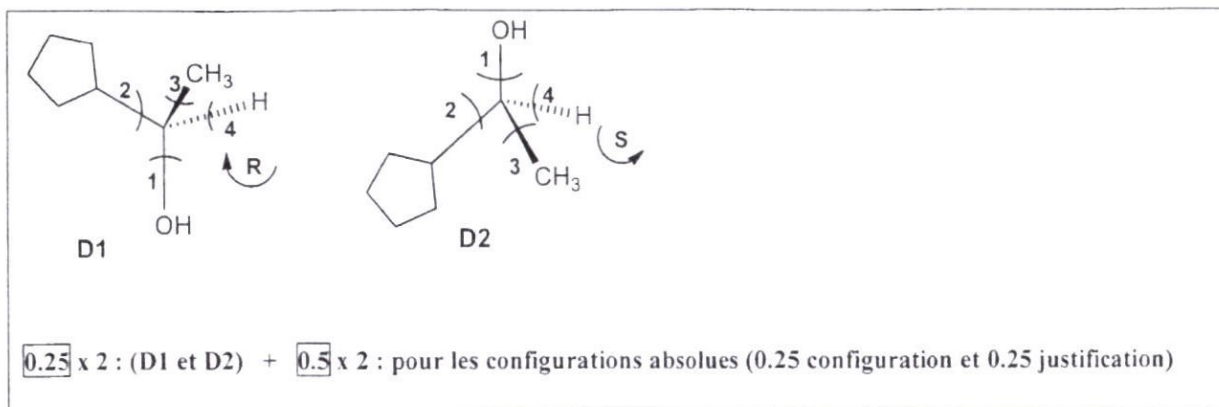
On fait maintenant subir à A la suite réactionnelle suivante :



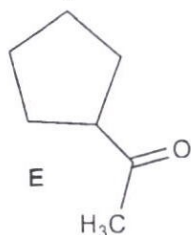
4- Donner les structures semi-développées planes de B et de C.



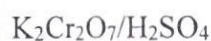
5- Sachant que D1 et D2 ont la même formule brute, donner leurs structures spatiales de Cram sachant que le carbone asymétrique de D1 est configuré « R ». Les configurations absolues doivent être justifiées.



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** :

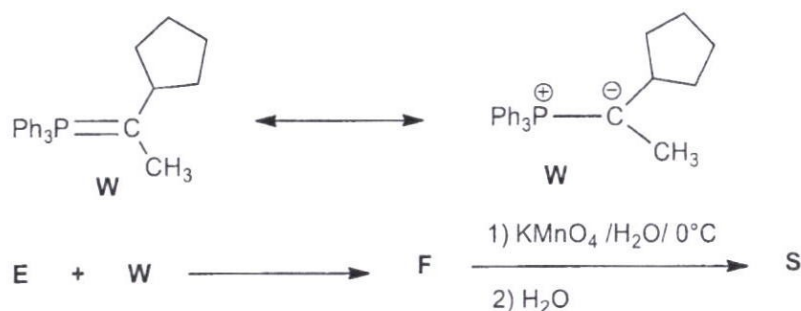


(D'autres agents oxydants peuvent être acceptés :  $KMnO_4$ , ...)

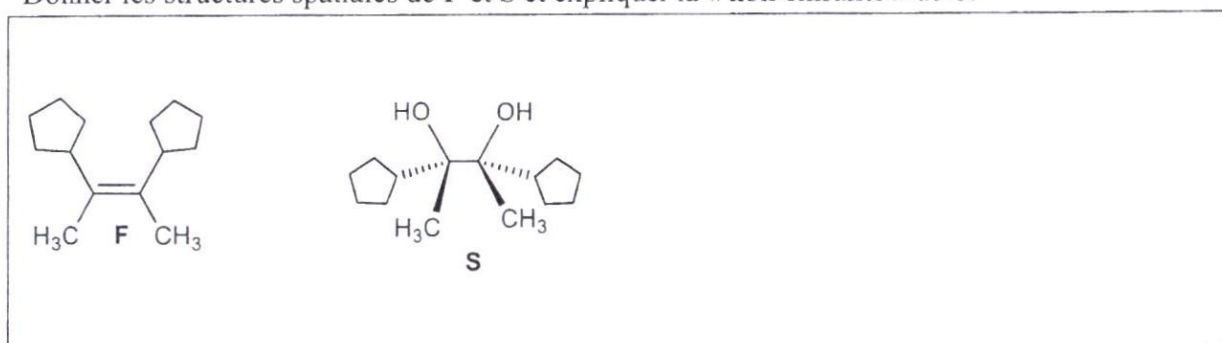
0.25

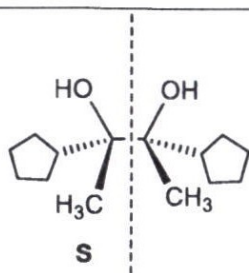
L'action de l'ylure de phosphore **W** sur **E** permet l'obtention du composé **F**.

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**.

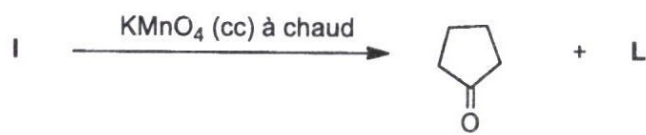
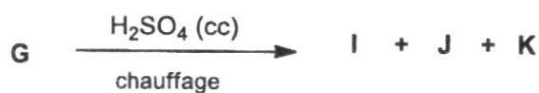
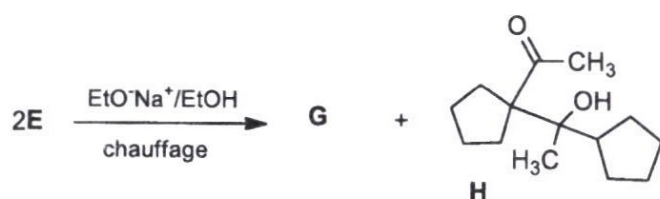




**S** possède un plan de symétrie, il est donc achiral : forme méso

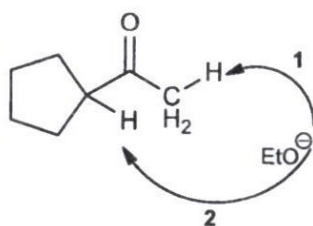
**0.5** x 2 : F et S + **0.5** : explication de la non chiralité.

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



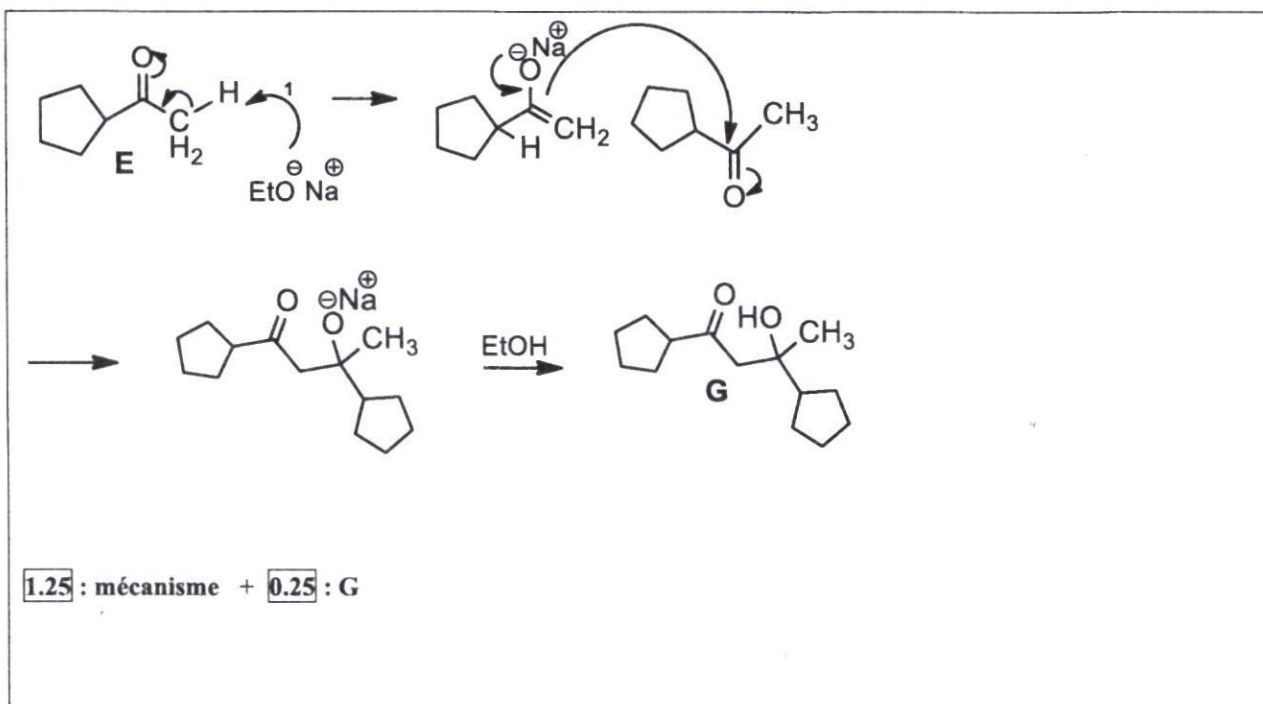
8- Détailler le mécanisme d'obtention de **G** et en déduire sa formule plane.

La base  $\text{EtO}^-$  agit sur deux protons différents (portés par des carbones en  $\alpha$  du carbonyle) :

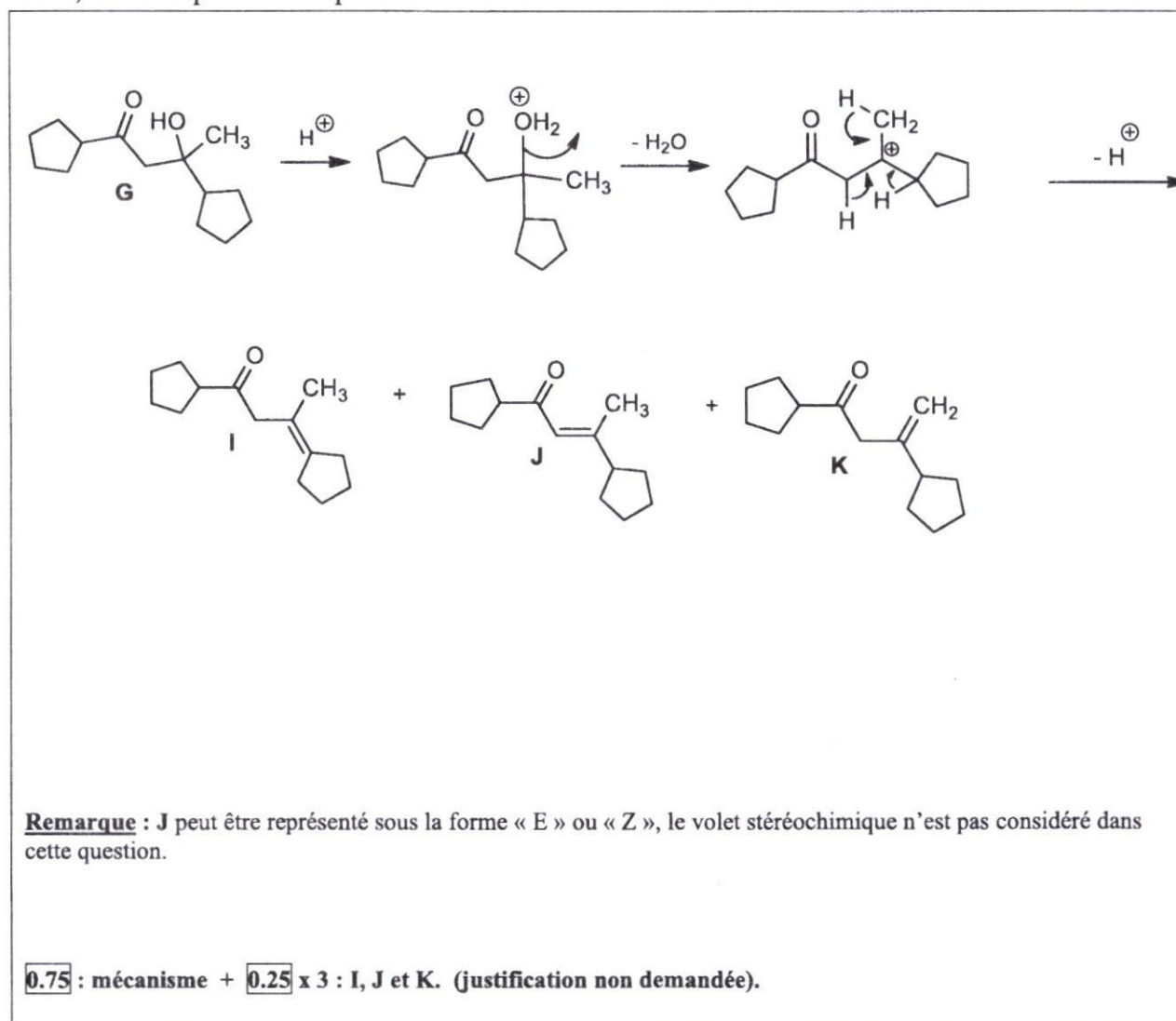


On peut vérifier facilement que le produit **H** est obtenu suite à l'attaque 2.

Mécanisme d'obtention de **G** : on considère donc l'attaque 1

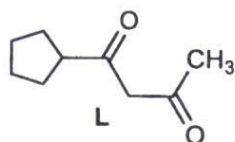


- 9- Déterminer à partir du mécanisme de la réaction, les structures semi-développées planes de **I**, **J** et **K**, sachant que **K** est le produit minoritaire.





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



0.25

*Fin*

Page vide

## 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.*

|   |
|---|
| <p>LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES<br/>NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.</p> |
|---|

# 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.
- $p_i^\sigma$  : pression de vapeur saturante de « i ».
- $\mu_i^\varphi$  : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase  $\varphi$ .
- 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 ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :  $N = 14,0$  ;  $Na = 23,0$ .
- 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 :

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

## Problème : Tableau périodique-liaison chimique

La famille des pnictogènes 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 pnictogènes.

De la structure électronique de l'azote :  ${}_7\text{N} : 1s^2 2s^2 2p^3$

Configuration de la couche de valence du groupe :  $ns^2 np^3$

$N_v = 5$

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

$5 + 10 = 15^{\text{ème}}$  colonne

3) L'antimoine est le quatrième pnictogène.

3-a) Déduire son numéro atomique.

$Z = 33 + 18 = 51$

3-b) À quelle période appartient-il ?

$2^{\text{ème}}$  période N ;  $3^{\text{ème}}$  période P ;  $4^{\text{ème}}$  période As et la  $5^{\text{ème}}$  période Sb

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

L'électronégativité décroît en descendant dans une colonne et de droite à gauche dans une ligne : N est l'élément le plus électronégatif donc dans l'ordre :  $N > As > Bi$

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

Le caractère métallique dépend de la capacité d'un élément à perdre ses électrons de valence externes. Ces éléments sont de plus en plus métalliques au fur et à mesure qu'on descend le long de la colonne

6) Quels sont les corps moléculaires dans la liste suivante :  $\text{N}_2$ , Bi et  $\text{Li}_3\text{N}$  ? Justifier la réponse.

Le corps moléculaire est  $\text{N}_2$  Il forme des liaisons covalentes.

Bi est un métal (les atomes de Bi sont liés par la liaison métallique)

$\text{Li}_3\text{N}$  est ionique (**liaison ionique : alcalin et l'azote** → **grande** différence d'électronégativité

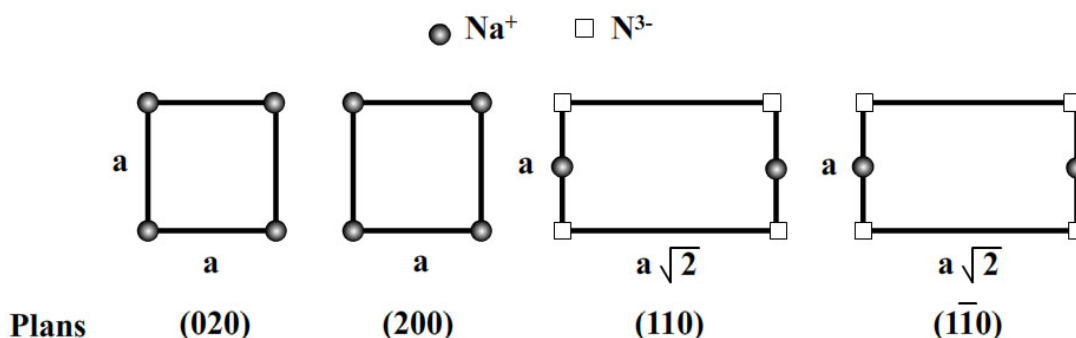
$\Delta\chi^P = 2,06$

|           |           |
|-----------|-----------|
| Z=7       | <b>N</b>  |
| Azote     |           |
| Z=15      | <b>P</b>  |
| Phosphore |           |
| Z=33      | <b>As</b> |
| Arsenic   |           |
| Z=51      | <b>Sb</b> |
| Antimoine |           |
| Z=83      | <b>Bi</b> |
| Bismuth   |           |

## Cristallographie

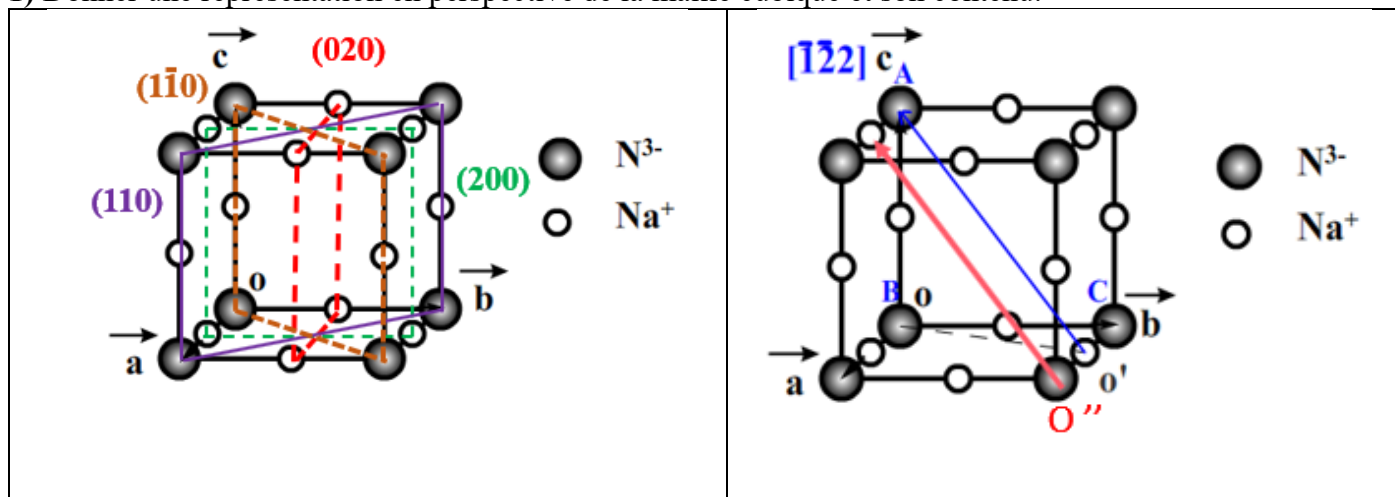
Le sodium forme avec l'azote un composé ionique de formule  $\text{Na}_3\text{N}$  qui cristallise dans une structure de symétrie cubique.

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

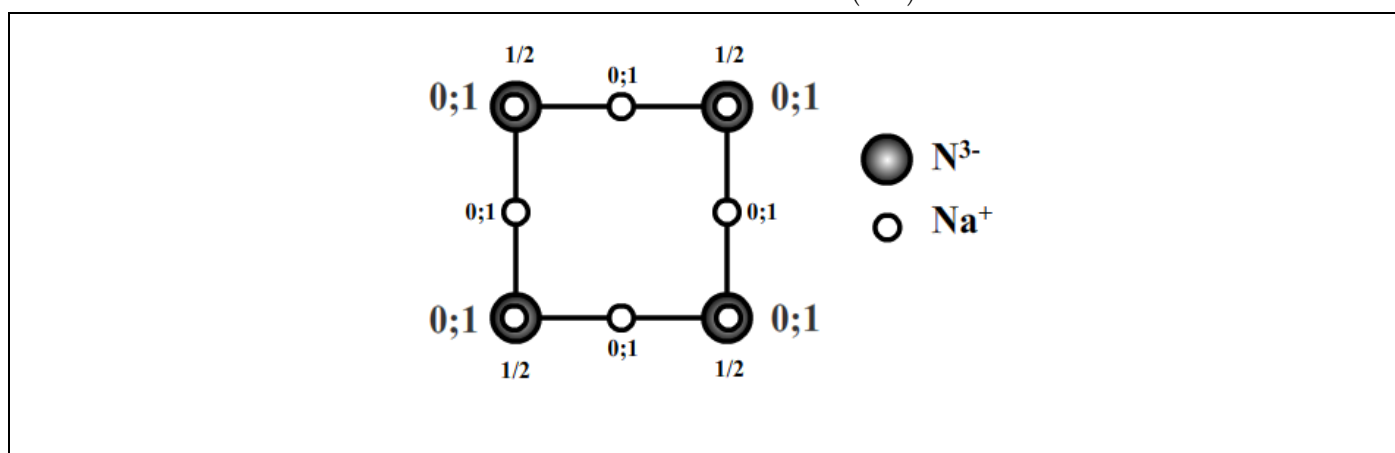




1) Donner une représentation en perspective de la maille cubique et son contenu.



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.

Un cristal ionique est électriquement neutre, d'où la formule chimique :  $\text{Na}_3\text{N}$

$$n_{\text{ion}}(\text{N}^{3-}) = 8 \times \frac{1}{8} = 1$$

$$n_{\text{ion}}(\text{Na}^+) = 12 \times \frac{1}{4} = 3$$

Le motif est  $\text{Na}_3\text{N}$  et le nombre de motif est 1

4) Quelles sont les translations permises ?

En considérant le motif  $\text{Na}_3\text{N}$ , on peut retrouver la totalité des ions dans le cristal en appliquant les translations permises :  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$  et  $\vec{c}$

5) Dédurre le mode de ce réseau.

Le mode de réseau est P

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

Le vecteur directeur de la rangée :  $\vec{r} = -\vec{a} - 2 \times \vec{b} + 2 \times \vec{c}$

En se limitant à la maille le vecteur directeur de la rangée s'écrit :  $\vec{r}' = -\frac{1}{2} \times \vec{a} - \vec{b} + \vec{c}$

Un changement d'origine permet O en O' permet de dessiner la rangée (voir la question 1).

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

Considérons le triangle  $O'AB$  rectangle en  $B$  :  $(O'A)^2 = (O'B)^2 + (BA)^2 = (O'B)^2 + a^2$

Considérons le triangle  $O'CB$  rectangle en  $C$  :  $(O'B)^2 = (O'C)^2 + (CB)^2 = a^2 + \left(\frac{a}{2}\right)^2 = \frac{5 \times a^2}{4}$

$$(O'A)^2 = \frac{5 \times a^2}{4} + a^2 = \frac{9 \times a^2}{4} \Rightarrow O'A = \frac{3 \times a}{2}$$

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

Chaque anion  $N^{3-}$  est entouré par 6 cations  $Na^+$  : la coordinence est 6

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

Mode P  $\rightarrow$  tous les plans diffractent les RX

| $h^2+k^2+l^2$ | 1   | 2   | 3   | 4   |
|---------------|-----|-----|-----|-----|
| $hkl$         | 100 | 110 | 111 | 200 |

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 ;

La relation de Bragg :  $2 \times d_{hkl} \times \sin(\theta_{hkl}) = \lambda$

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

$$\frac{2 \times a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \times \sin(\theta_{hkl}) = \lambda$$

$$a = \frac{\lambda}{2 \times \sin(\theta_{hkl})} \times \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

Application numérique :

$$a = \frac{154}{2 \times \sin(16,38)} \times \sqrt{3} = 473 \text{ pm}$$

10-b) la masse volumique de ce composé.

La masse volumique s'écrit :  $\rho = \frac{n_{\text{motif}} \times M_{Na_3N}}{N_A \times a^3}$

Application numérique :

$$\rho = \frac{1 \times (3 \times 23 + 14)}{6,02 \times 10^{23} \times (473 \times 10^{-10})^3} = 1,3 \text{ g.cm}^{-3}$$

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

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

$$\mu^{*,\varphi} = G_m^{*,\varphi} = \frac{G^{*,\varphi}}{n^\varphi}$$

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

$$d\mu^{*,\varphi} = V_m^{*,\varphi} \times dp - S_m^{*,\varphi} \times dT$$

**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 :  $\mu_T^{\ominus,cd}$  à la température  $T$ , en supposant que son volume molaire  $V_m^{*,cd}$  indépendant de la pression.

De la question précédente :  $d\mu^{*,cd} = V_m^{*,cd} \times dp - S_m^{*,cd} \times dT$

$$d\mu^{*,cd} = \left( \frac{\partial \mu^{*,cd}}{\partial p} \right)_T \times dp + \left( \frac{\partial \mu^{*,cd}}{\partial T} \right)_p \times dT$$

Par identification  $\left( \frac{\partial \mu^{*,cd}}{\partial p} \right)_T = V_m^{*,cd} \Rightarrow d\mu^{*,cd} = V_m^{*,cd} \times dp$

En intégrant :  $\int_{\mu_T^{\ominus,cd}}^{\mu^{*,cd}} d\mu^{*,cd} = \int_{p^{\ominus}}^p V_m^{*,cd} \times dp$

$$\mu^{*,cd} = \mu_T^{\ominus,cd} + V_m^{*,cd} \times (p - p^{\ominus})$$

*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 :  $\mu_T^{\ominus,g}$ .

$$\mu^{*,g} = \mu_T^{\ominus,g} + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^{\ominus}}\right)$$

**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 ?

À l'équilibre entre les deux phases liquide-vapeur :  $\mu^{*,liq} = \mu^{*,g}$

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

Des questions 3 et 4)

$$\mu_T^{\ominus,liq} = \mu_T^{\ominus,g} + R \times T \times \ln\left(\frac{p_{liq}^{\sigma}}{p^{\ominus}}\right)$$

$$\ln\left(\frac{p_{liq}^{\sigma}}{p^{\ominus}}\right) = \frac{1}{R} \times \left( \frac{\mu_T^{\ominus,liq} - \mu_T^{\ominus,g}}{T} \right)$$

**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.

$$\left( \frac{\partial (\mu^{\ominus}/T)}{\partial T} \right) = -\frac{H_m^{\ominus}}{T^2}$$

**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 :

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

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

|  |   |
|--|---|
| $\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{1}{R} \times \left( \frac{\mu_T^{\ominus, \text{liq}} - \mu_T^{\ominus, \text{g}}}{T} \right)$ $\frac{d\left[\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)\right]}{dT} = \frac{1}{R} \times \frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_T^{\ominus, \text{liq}} - \mu_T^{\ominus, \text{g}}}{T} \right)$ <p>De la question 5-c) : <math>\left( \frac{\partial(\mu^\ominus/T)}{\partial T} \right) = -\frac{H_m^\ominus}{T^2}</math></p> | $\frac{d\left[\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)\right]}{dT} = \frac{1}{R} \times \left[ \frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_T^{\ominus, \text{liq}}}{T} \right) - \frac{d}{dT} \left( \frac{\mu_T^{\ominus, \text{g}}}{T} \right) \right]$ $\frac{d\left[\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)\right]}{dT} = \frac{1}{R} \times \left( -\frac{H_m^{\ominus, \text{liq}}}{T^2} + \frac{H_m^{\ominus, \text{g}}}{T^2} \right)$ $\frac{d\left[\ln(p_{\text{liq}}^\sigma/p^\ominus)\right]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T^2}$ |
|--|---|

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

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

A et B sont des constantes.

|  |  |
|--|--|
| $\frac{d\left[\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right)\right]}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \frac{1}{T^2}$ $\int_{\frac{p^\ominus}{p^\ominus}}^{\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}} d\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \int_{T_{\text{eb}}^\ominus}^T \frac{dT}{T^2}$ $\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) - \ln\left(\frac{p^\ominus}{p^\ominus}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^\ominus} - \frac{1}{T} \right)$ | $\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T_{\text{eb}}^\ominus} \right) - \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R} \right) \frac{1}{T}$ <p>De la forme : <math>\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = A - \frac{B}{T}</math></p> |
|--|--|

**5-f)** Sachant que l'enthalpie molaire standard de vaporisation de  $\text{N}_2(\text{liq})$  :  $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = 5,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  et la température de vaporisation standard :  $T_{\text{vap}}^\ominus = 77,34 \text{ K}$ , déterminer les valeurs des constantes A et B lorsque la pression est exprimée en bar et la température absolue T en K.

|  |  |
|--|--|
| $A = \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R \times T_{\text{eb}}^\ominus} \right)$ <p><b>Application numérique :</b></p> $A = \left( \frac{5,6}{8,314 \times 10^{-3} \times 77,34} \right) = 8,709$ $B = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus}{R}$ <p><b>Application numérique :</b></p> $B = \frac{5,6}{8,314 \times 10^{-3}} = 673,563 \text{ K}$ <p>Il vient alors,</p> $\ln\left(\frac{p_{\text{liq}}^\sigma}{p^\ominus}\right) = 8,709 - \frac{673,563}{T} \quad (1)$ |  |
|--|--|



## 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( $N_2H_4$ ).

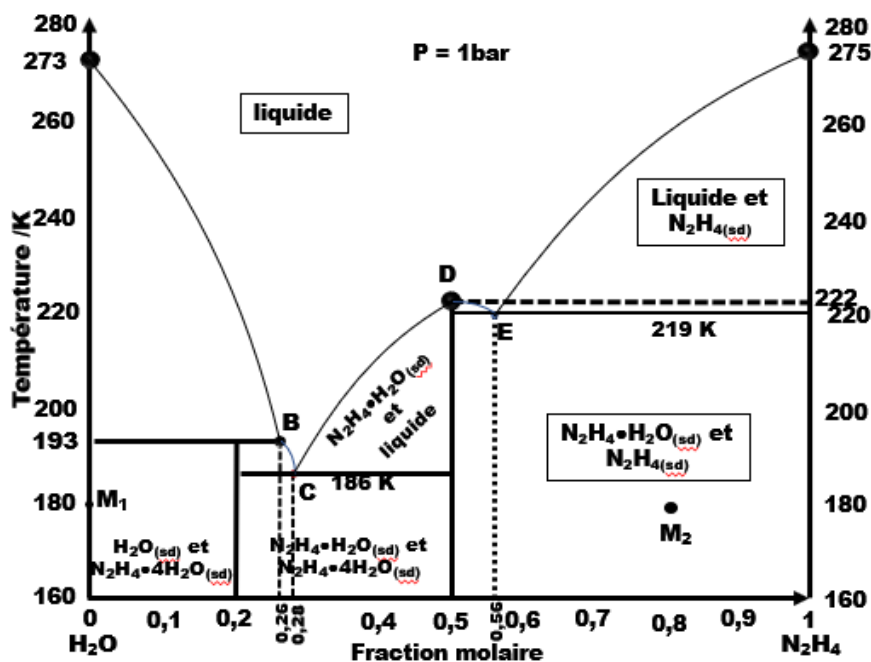
On dispose des informations suivantes :

- 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  $(N_2H_4)_u \cdot v(H_2O)$

Le composé défini de formule générale :  $(N_2H_4)_u \cdot v(H_2O)$

$$x_{N_2H_4} = 0,2 = \frac{u}{u+v} \rightarrow 0,2 \times (u+v) = u \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{0,2}{0,8} = \frac{1}{4}$$

D'où la formule :  $N_2H_4 \cdot 4H_2O_{(sd)}$

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

$N_2H_4 \cdot 4H_2O_{(sd)}$  : à fusion non congruente.

$N_2H_4 \cdot H_2O_{(sd)}$  : à fusion congruente.

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

Répondre sur le diagramme de la question 1)

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

À 186 K, transformation eutectique :

$N_2H_4 \cdot 4H_2O_{(sd)} + N_2H_4 \cdot H_2O_{(sd)} = \text{liquide (C : 28\% en hydrazine) : } N_2H_4 \text{ (sol. aqueuse)}$

À 219 K : transformation eutectique :

$N_2H_4 \cdot H_2O_{(sd)} + N_2H_4_{(sd)} = \text{liquide (E : 56\% en hydrazine : } N_2H_4 \text{ (sol. Aqueuse))}$

À 193 K, transformation péritectique :

$N_2H_4 \cdot 4H_2O_{(sd)} = \text{liquide (B) : 26\% en hydrazine : } N_2H_4 \text{ (sol. Aqueuse)} + H_2O_{(sd)}$

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

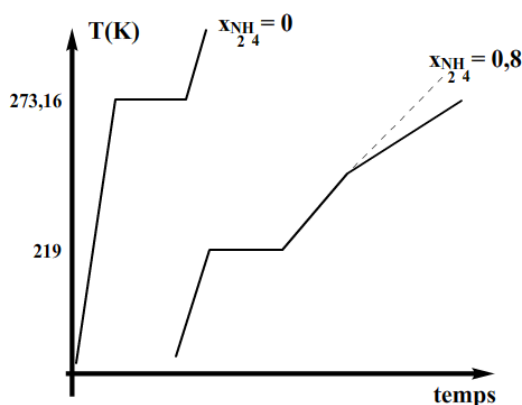
Lors d'un chauffage, le **changement d'état** qui a lieu est la fusion (endothermique), il consomme de la chaleur ce qui **ralentit** le chauffage. Une rupture de pente apparaît sur la courbe d'analyse thermique.

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

Les courbes d'analyse thermique sont enregistrées lors de chauffage ou refroidissement **isobares**. Ce faisant, l'expérimentateur utilise un degré de liberté du système.

Un palier de température est donc observé si l'opérateur fixe la pression pour un système monovariant il utilise tous les degrés de liberté du système. La température reste alors fixée, ne disposant pas de degré de liberté pour varier.

8) Donner les allures des courbes d'analyse thermique de chauffage jusqu'à 280 K des systèmes représentés par les points M<sub>1</sub> et M<sub>2</sub> sur le diagramme.

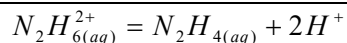


## Problème : électrochimie

### 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  $N_2H_{6(aq)}^{2+} / N_2H_{4(aq)}$ .



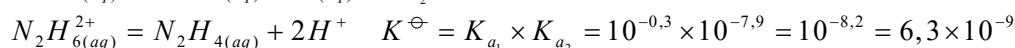
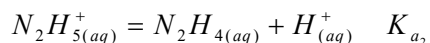
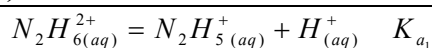
2) S'agit-il d'une réaction d'oxydo-réduction ? Justifier la réponse.

Non, car aucun élément ne change de degré d'oxydation.

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

$$\text{À l'équilibre, } K^{\ominus} = \frac{a_{H^+}^2 \times a_{N_2H_4}}{a_{N_2H_6^{2+}}} = \frac{\left(\frac{H^+}{C^{\ominus}}\right)_{eq}^2 \times \left(\frac{N_2H_4}{C^{\ominus}}\right)_{eq}}{\left(\frac{N_2H_6^{2+}}{C^{\ominus}}\right)_{eq}}$$

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

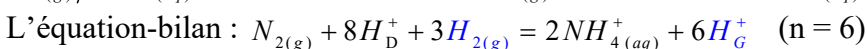
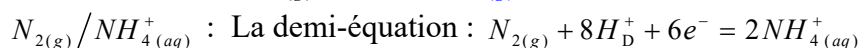
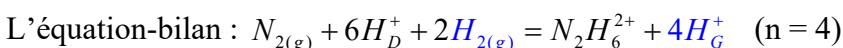
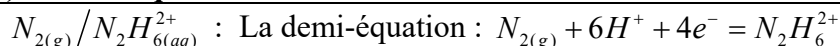
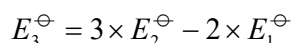
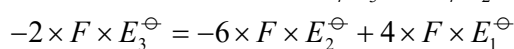
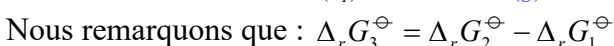
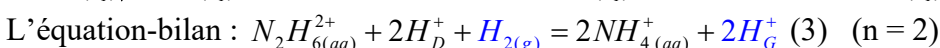
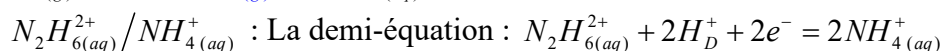
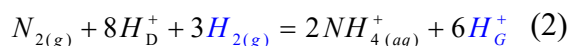
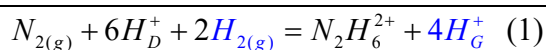


## II- Détermination des potentiels standard d'oxydoréduction :

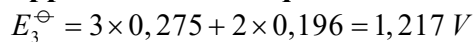
On donne à 298 K, les potentiels redox standard à pH = 0 :

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

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

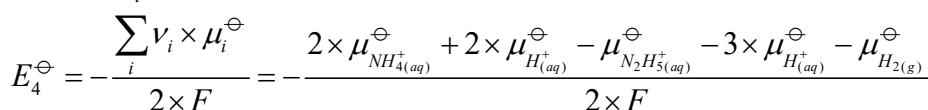
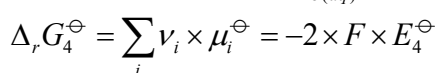
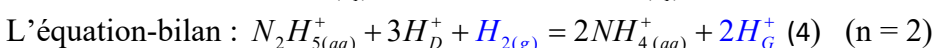
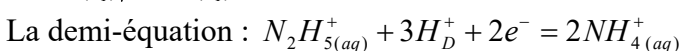
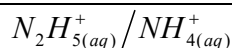
6) Dédurre la valeur du potentiel redox standard du couple  $N_2H_{6(aq)}^{2+} / NH_{4(aq)}^+$ .

## Application numérique :

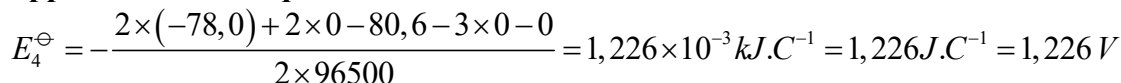


On donne à 298 K, les potentiels chimiques standard des entités :

| 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.

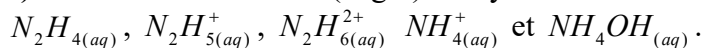
## Application numérique :



### 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 :

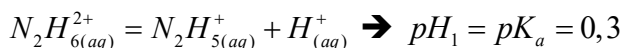


$$\underline{N}_2H_{4(aq)} : n.o(N) = -II ; \underline{N}_2H_{5(aq)}^+ : n.o(N) = -II ; \underline{N}_2H_{6(aq)}^{2+} : n.o(N) = -II$$

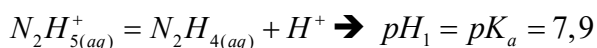
$$\underline{NH}_{4(aq)}^+ : n.o(N) = -III ; \underline{NH}_4OH_{(aq)} : n.o(N) = -III$$

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

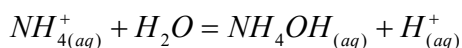
**La frontière verticale entre  $N_2H_{6(aq)}^{2+}$  et  $N_2H_{5(aq)}^+$**



**La frontière verticale entre  $N_2H_{5(aq)}^+$  et  $N_2H_{4(aq)}$**



**La frontière verticale entre  $NH_{4(aq)}^+$  et  $NH_4OH_{(aq)}$**

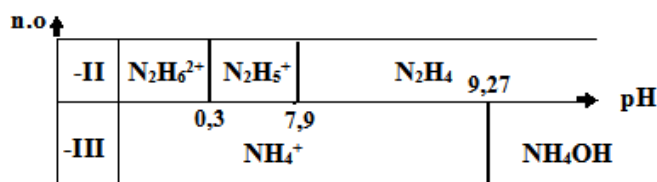


$$K_a = \frac{[NH_4OH] \times [H^+]}{[NH_4^+]} = 5,37 \times 10^{-10}$$

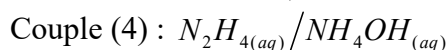
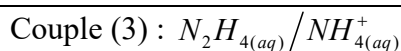
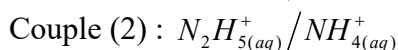
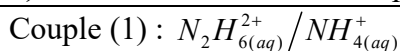
$$pK_a = -\log_{10} \left( \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \right) - \log_{10} ([H^+])$$

$$pK_a = -\log_{10} \left( \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \right) + pH$$

$$pH = pK_a + \log_{10} \left( \frac{[NH_4OH]}{[NH_4^+]} \right) \rightarrow pH = 9,27$$

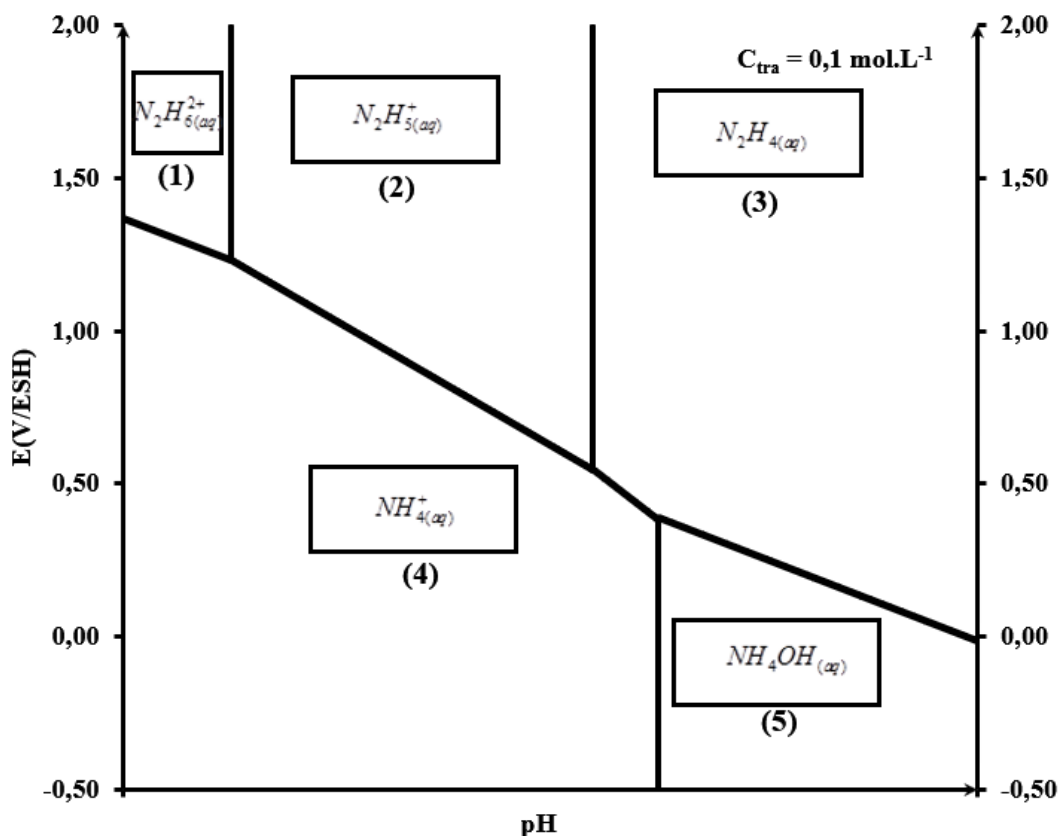


10) Identifier les différents couples redox mis en jeu.





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.

**Couple :**  $N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}$

La demi-équation :  $N_2H_{4(aq)} + 2H_2O + 2H_D^+ + 2e^- = 2NH_4OH_{(aq)}$

L'équation-bilan :  $N_2H_{4(aq)} + 2H_2O + 2H_D^+ + H_{2(g)} = 2NH_4OH_{(aq)} + 2H_G^+$

Le potentiel redox :

$$E(N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}) = E^\ominus(N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{\left( \frac{[H_D^+]}{C^\ominus} \right)^2 \times \frac{[N_2H_4]}{C^\ominus}}{\left( \frac{[NH_4OH]}{C^\ominus} \right)^2} \right)$$

$$E(N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}) = 0,916 + 0,03 \times \log_{10} \left( \frac{[N_2H_4]}{[NH_4OH]^2} \right) - 0,06 \times pH$$

**Convention de frontière :**  $[NH_4OH] = 2 \times [N_2H_4]$

**Concentration de tracé :**  $C_{tra} = 2 \times [N_2H_4] + [NH_4OH]$

$$[NH_4OH] = \frac{C_{tra}}{2} ; [N_2H_4] = \frac{C_{tra}}{4}$$

$$E(N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}) = 0,916 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,06 \times pH$$

$$E(N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}) = 0,916 - 0,03 \times \log_{10}(10^{-1}) - 0,06 \times pH$$

$$E(N_2H_{4(aq)}/NH_4OH_{(aq)}) = 0,946 - 0,06 \times pH$$

**FIN DE L'ÉPREUVE**