SESSION 2011

CONCOURS G2E

CHIMIE

Durée : 3 heures

Les calculatrices sont interdites.
L'usage de tout ouvrage de référence et de tout document est strictement interdit.
Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il en fait mention dans sa copie et poursuit sa composition. Dans ce cas, il indique clairement la raison des initiatives qu'il est amené à prendre.
Les candidats doivent respecter les notations de l'énoncé et préciser, dans chaque cas, la numérotation de la question posée.
Une grande attention sera apportée à la clarté de la rédaction et à la présentation des différents schémas.

On admettra que toutes les solutions utilisées sont idéales et on confondra activité et concentration molaire.

L'épreuve de chimie se compose de deux parties. Dans la première partie, les différentes sous-parties sont indépendantes. Les données sont rassemblées en page 5.

1. RÉACTIVITE DES ALCALINOTERREUX

1.1. Diagramme binaire

1.1.1. Donner la structure électronique de :
- l'atome de magnésium, Mg, et de l'ion magnésium(II), Mg^{2+} ;
- l'atome de nickel, Ni, et de l'ion nickel(II), Ni^{2+}.

1.1.2. Les oxydes de magnésium et de nickel sont dits « réfractaires », définir ce terme et justifier qualitativement votre réponse.

1.1.3. On étudie le système binaire liquide – solide NiO – MgO à 1,013 bar.

1.1.3.1. Construire le diagramme binaire NiO – MgO, sur l'annexe jointe en page 6/6, à l'aide des données suivantes :

t (°C)	1 960	2 200	2 400	2 600	2 800
x_1^s	0,00	0,35	0,60	0,83	1,0
x_1^l	0,00	0,18	0,38	0,65	1,0

L'oxyde de magnésium(II), MgO, est noté 1 et l'oxyde de nickel(II), NiO, est noté 2.
Les fractions molaires portées en abscisse sont celles de l'oxyde de magnésium(II), MgO, notées x_1^s dans la phase solide et x_1^l dans la phase liquide.
Echelles : en abscisse 1 cm ←→ 0,10 ; en ordonnée 1 cm ←→ 100°C (graduer à partir de 1 800°C).

1.1.3.2. Indiquer sur le diagramme le nom des courbes tracées.

1.1.3.3. Définir la variance d'un système chimique et indiquer sa valeur dans les différentes zones du graphe ainsi que sur les courbes qui délimitent ces zones.

Dans tout ce qui suit le diagramme sera complété avec les constructions et les points nécessaires à la justification des réponses données.

Dans tout ce qui suit le diagramme sera complété avec les constructions et les points nécessaires à la justification des réponses données.

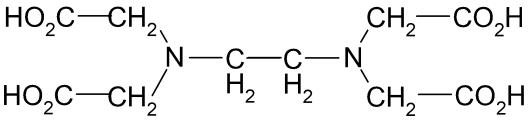
1.1.4 Quelle est la température de fusion de l'oxyde de nickel(II) ?
1.1.5 Quelle est la température de fusion commençante d'un mélange solide de composition $x_1^s = 0,30$?

1.1.6 Quelles sont les phases en présence d'un mélange de titre global $X_1 = 0,30$ porté à 2200°C ?
Déterminer le rapport des quantités de matière des deux phases.
1.1.7 On se place dans le domaine liquide au point de composition. $x_1^l=0,70$.
1.1.7.1 À quelle température ce liquide commence-t-il à se solidifier ? Quelle est la composition de la phase solide à cette température ?
1.1.7.2 À quelle température ce liquide achève-t-il de se solidifier ? Quelle est la composition de la phase liquide à cette température ?
1.1.7.3 Quelle est la composition du solide obtenu à 2 400°C ?

1.2. Dureté d'une eau

La dureté d'une eau est exprimée en degré hydrotimétrique D : 1 D correspond à une concentration de $1,00.10^{-4}$ mol L^{-1} en ions calcium, Ca^{2+}. Une eau est dite douce si sa dureté est inférieure à 15 degrés hydrotimétriques et dure si sa dureté est supérieure à 15 degrés hydrotimétriques.

1.2.1 On étudie dans un premier temps la dureté d'une eau usée. Le stéarate de sodium (Na^+, $C_{17}H_{35}CO_2^-$) présent dans le savon précipite avec les ions calcium de manière quantitative. Le pouvoir moussant du savon en est donc diminué.
1.2.1.1 Ecrire l'équation de la réaction entre les ions calcium et le stéarate de sodium en solution aqueuse.
1.2.1.2 Une solution de savon, placée dans la burette, est préalablement étalonnée à l'aide d'un volume E = 20,00 mL d'une eau contenant $4,01.10^{-1}$ g L^{-1} d'ions Ca^{2+}. La solution ne montre un pouvoir moussant, apprécié par la persistance de la mousse après agitation de l'eau, qu'à partir d'un ajout d'un volume de 30,0 mL de la solution de savon.
Un échantillon de 25,00 mL d'eau usée demande 3,0 mL de la solution savonneuse avant de mousser de façon persistante.
Quelle est la concentration molaire en ions calcium de cette eau usée ?
Quel est le titre hydrotimétrique de cette eau ? Conclure.
1.2.2 Les ions calcium présents dans une eau peuvent être dosés par l'acide éthylènediaminetétraacétique H_4edta, noté plus simplement H_4Y. C'est un tétraacide de formule :



Les ions calcium forment un complexe $[CaY]^{2-}$ incolore avec l'ion éthylènediamine-tétraacétate, Y^{4-}.
Le dosage des ions calcium est effectué dans un tampon ammoniacal de pH = 10 en présence d'un indicateur de fin de réaction le Noir Eriochrome T®, triacide noté NaH_3I.
Les ions calcium forment un complexe $[CaI]^{2-}$ rouge couleur lie de vin avec cet indicateur de fin de réaction.
Un volume de 50,00 mL d'une eau minérale, en présence de 10 mL de tampon ammoniacal et de Noir Eriochrome T®, est dosé par le dihydrogénoéthylènediaminetétraacétate de sodium, ($2\ Na^+$, H_2Y^{2-}), à $1,00.10^{-2}$ mol L^{-1}.
Le virage a lieu pour un volume de 16,00 mL de solution titrante versée.
1.2.2.1 Expliquer pourquoi l'ion éthylènediaminetétraacétate est un ligand hexadentate.
1.2.2.2 Tracer le diagramme de prédominance acidobasique des différentes formes acidobasiques de l'EDTA en fonction du pH. Quelle espèce prédomine à pH = 10 ?

1.2.2.3 Sous quelle forme prédominante se trouve l'indicateur de fin de réaction non complexé à pH = 10 ?

1.2.2.4 Donner les équations des réactions ayant lieu dans le milieu considéré :
- lors de l'ajout de l'indicateur de fin de réaction ;
- lors de l'ajout de titrant, ($2\ Na^+$, H_2Y^{2-}) avant l'équivalence ;
- lors de l'ajout de titrant, ($2\ Na^+$, H_2Y^{2-}) à l'équivalence.

Calculer les constantes d'équilibre de ces réactions et expliquer comment l'indicateur de fin de réaction permet de détecter l'équivalence.

1.2.2.5 Quel est le titre hydrotimétrique de l'eau minérale ?

1.3. Décomposition du carbonate de calcium

L'équation de la réaction de décomposition du carbonate de calcium peut s'écrire :

$$CaCO_3(s) = CaO(s) + CO_2(g)$$

A 800°C la constante de cet équilibre est $K°$ = 0,20.

1.3.1 Expérience n°1 : soit un récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 800°C. On introduit progressivement une quantité n de carbonate de calcium. On suppose qu'à chaque instant le système est en équilibre et que la pression totale, p, peut être mesurée.

Montrer que la courbe $p = f(n)$ est constituée de deux segments de droites dont on donnera les équations pour $0 \leq n \leq 10$ mol. Les valeurs particulières de la quantité n de carbonate de calcium seront calculées.

Dans les conditions de l'expérience on prendra la valeur approchée :

$$R.T = 9{,}0.10^3 \text{ J mol}^{-1}.$$

1.3.2 Expérience n°2 : soit le même récipient indéformable de volume 10,0 L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 800°C.

On introduit cette fois $5{,}0.10^{-2}$ mol d'oxyde de calcium, CaO(s), et on ajoute progressivement une quantité n de dioxyde de carbone, $CO_2(g)$. On suppose qu'à chaque instant le système est en équilibre et que la pression totale, p, peut être mesurée.

Montrer que la courbe $p = f(n(CO_2))$ est cette fois constituée de trois segments de droites dont on donnera les équations pour $0 \leq n \leq 10$ mol. Les valeurs particulières de la quantité n de carbonate de calcium seront calculées.

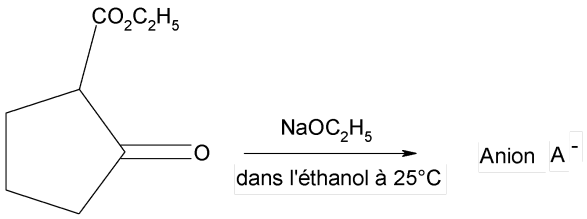
Dans les conditions de l'expérience on prendra la valeur approchée :

$$R.T = 9{,}0.10^3 \text{ J mol}^{-1}.$$

2.SYNTHÈSE D'UNEAMINE TRICYCLIQUE

On se propose d'étudier l'enchaînement réactionnel suivant conduisant à une amine tricyclique.

2.1. 1ère étape



2.1.1.Comment peut-on préparer une solution d'éthanolate de sodium dans l'éthanol ? Écrire l'équation de la réaction mise en jeu.

2.1.2.Donner la formule de l'anion **A**$^{\ominus}$**.**

2.1.3.Expliquer la régiosélectivité de la réaction de formation de l'anion.

2.2. 2ème étape

L'anion **A**$^{\ominus}$ est traité par une quantité stoechiométrique de 1,3-dibromopropane pour conduire à **B**. Donner la formule semi-développée du composé **B** et le mécanisme réactionnel expliquant sa formation.

2.3. 3ème étape

B est traité par un équivalent d'éthanolate de sodium dans l'éthanol. Un composé bicyclique **C** de formule brute $C_{11}H_{16}O_3$ peut être isolé.

Donner la formule semi-développée du composé **C** et le mécanisme réactionnel expliquant sa formation.

2.4. 4ème étape

2.4.1.**Préliminaires.**

2.4.1.1. La cyclopentanone est traitée par l'éthane-1,2-diol, en présence d'une quantité catalytique d'APTS ou acide *para*-toluènesulfonique et de cyclohexane, le montage utilisé permettant de réaliser une distillation hétéroazéotropique. Donner la formule semi-développée du composé **P**. Quel est le rôle de l'APTS ? Expliquer l'intérêt de la distillation hétéroazéotropique. Donner le mécanisme réactionnel de formation de **P**.

2.4.1.2. Par analogie avec la réaction précédente, donner la structure du produit de la réaction entre la cyclopentanone et l'éthane-1,2-dithiol, HS-CH_2-CH_2-SH. Le composé ainsi obtenu peut être réduit en cyclopentane par du dihydrogène en présence de nickel.

2.4.2. **Application**

Le composé **C** est traité par l'éthane-1,2-dithiol dans les mêmes conditions que celles précédemment envisagées pour donner le composé **D**. **D** est ensuite traité par le dihydrogène en présence de nickel pour donner **E**. Donner les formules semi-développées des composés **D** et **E**.

2.5. 5ème étape

E est traité par de la soude à chaud pour conduire à **F** après passage en milieu acide. Donner la formule semi-développée du composé **F** et le mécanisme réactionnel expliquant sa formation. La molécule **E** pourra être schématisée par R-CO_2-CH_2-CH_3 dans l'écriture du mécanisme.

2.6. 6ème étape

F est traité par le chlorure de thionyle, $SOCl_2$, en présence de pyridine pour conduire à un dérivé **G**. Donner la formule semi-développée du composé **G**.

2.7. 7ème étape

2.7.1. Préliminaire : on considère l'azoture de sodium, (Na^+,N_3^-).

Donner le schéma de Lewis de l'anion acyclique N_3^- et sa géométrie.

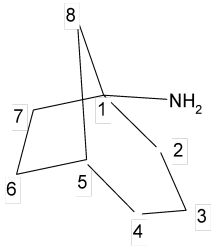
2.7.2. **G** est traité par l'azoture de sodium, (Na^+, N_3^-). On isole alors **H**.

Donner la formule semi-développée du composé **H**.

Proposer un mécanisme réactionnel expliquant sa formation en précisant le rôle de l'ion azoture N_3^-.

2.8. 8ème étape

Par une réaction qui ne sera pas étudiée ici, **H** est réduit en l'amine tricyclique cherchée qu'on peut isoler après purification sous la forme **I** :



Combien **I** possède-t-il d'atomes de carbone asymétriques ? Donner, en justifiant la réponse la configuration absolue du (des) atome(s) de carbone asymétrique(s) de **I**.

Données utiles à 25°C :

Numéros atomiques : Z(N) = 7 Z(Mg) = 12 Z(Ni) = 28

Masse molaire atomique : M(Ca) = 40,1 g mol^{-1}

Constantes d'acidité :

- acide éthylènediaminetétraacétique : pK_A = 2,0 2,7 6,2 et 10,3 ;
- ion ammonium NH_4^+ : pK_A = 9,2
- Noir Eriochrome T® (noté NaH_3I) ou N.E.T. : pK_A = 3,9 6,4 et 11,5 ;



Constante de stabilité globale de complexes :

$[CaY]^{2-}$: $\beta_1^1 = 10^{10,7}$ $[CaI]^{2-}$: $\beta_1^2 = 10^{5,4}$

Constante des gaz parfaits : R = 8,314 J K^{-1} mol^{-1}

ANNEXE à rendre

Aucun nom ou numéro de candidat ne doit figurer sur la copie

Numéro de table (lettre et chiffre uniquement) :

