

CONCOURS COMMUN 2006

DES ÉCOLES DES MINES D'ALBI, ALÈS, DOUAI, NANTES

Épreuve Spécifique de Physique et Chimie
(filière PCSI option PC)

Vendredi 12 mai 2006 de 08h00 à 12h00

Barème indicatif : Chimie 1/2 - Physique 1/2

Instructions générales :

Les candidats doivent vérifier que le sujet comprend : 12 pages numérotées 1/12, 2/12, ...12/12.

Les candidats sont invités à porter une attention particulière à la rédaction : les copies illisibles ou mal présentées seront pénalisées.

Les candidats colleront sur leur première feuille de composition l'étiquette à code à barres correspondante.

L'emploi de la calculatrice est interdit

Feuilles jointes : *papier millimétré (Chimie)*

CHIMIE

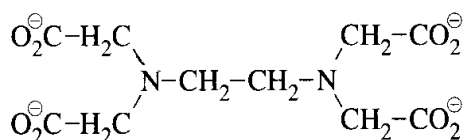
ETUDE DE QUELQUES COMPOSES AZOTES

I) Généralités sur quelques composés azotés

Le numéro atomique de l'azote est $Z = 7$. Celui de l'oxygène est $Z = 8$.

- I-1) Donner la configuration électronique de l'atome d'azote et indiquer sa place dans la classification périodique.
- I-2) Donner une ou plusieurs représentations de Lewis pour chacun des composés suivants : NH_3 , NO , NO_2 , NO_3^- .
- I-3) Que vaut l'angle entre 2 liaisons NO dans l'ion nitrate NO_3^- ? Les 3 liaisons NO ont-elles même longueur ? Justifier.
- I-4) Comment peut-on expliquer que NO_2 soit en équilibre avec N_2O_4 à température ambiante selon $2 \text{NO}_2 = \text{N}_2\text{O}_4$? (1)
- I-5) Les enthalpies standard de formation de NO_2 et N_2O_4 valent respectivement 33,4 et 12,5 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. En déduire si la réaction (1) est endo- ou exothermique.
- I-6) Donner les nombres d'oxydation de l'élément azote dans les composés NO , NO_3^- et N_2O_4 . L'une des étapes de la synthèse de l'acide nitrique est l'hydrolyse de N_2O_4 . Ecrire l'équation de la réaction correspondante sachant qu'elle conduit à la formation de NO_3^- et NO .
- I-7) Les gaz d'échappement sortant des voitures contiennent des oxydes d'azote toxiques pour l'environnement. Quel moyen technique a été trouvé pour réduire le problème ?

II) Solutions aqueuses



La diéthylènetriamine (notée dien) et l'ion éthylènediaminetétraacétate (noté Y^{4-}) sont des composés azotés utilisés en analyse quantitative. Leurs formules respectives sont données ci-dessous.



- II-1) Citer deux propriétés communes à ces deux composés.
- II-2) Parmi les adjectifs suivants, préciser, en justifiant la réponse, celui qui s'applique à chacun des composés : monodenté, bidenté, tridenté, tétradenté, hexadenté.
- II-3) L'ion Y^{4-} est utilisé en travaux pratiques pour titrer les cations métalliques Mg^{2+} et Ca^{2+} présents dans les eaux minérales. Ecrire l'équation de la réaction de titrage correspondante pour l'un des 2 cations.
- II-4) Sachant que les 4 pK_a de H_4Y , tétraacide conjugué de Y^{4-} valent $\text{pK}_{a1} = 2,0$; $\text{pK}_{a2} = 2,8$; $\text{pK}_{a3} = 6,2$ et $\text{pK}_{a4} = 10,3$, tracer un diagramme de prédominance où figureront les espèces concernées.

II-5) On effectue le titrage de 10 mL d'une solution contenant H_4Y à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ par de la soude à la même concentration. Dans toute cette partie, aucun calcul de pH n'est demandé.

II-5-a) Quelles électrodes utiliseriez-vous pour suivre ce titrage par pH-métrie ? Préciser leurs rôles respectifs.

II-5-b) Pour quels volumes de soude versée devrait-on a priori observer des sauts de pH si l'on considère les titrages comme successifs? Justifier.

II-5-c) Certains de ces sauts de pH ne sont pas observés expérimentalement ? Lesquels et pourquoi ?

II-5-d) Tracer l'allure de la courbe de titrage $pH = f(v)$, où v désigne le volume de soude versé. Préciser sur la courbe les volumes correspondant aux sauts de pH ainsi que le pK_a le plus accessible expérimentalement.

III) Cinétique chimique

On note dans cette partie EDTA l'ensemble des formes acido-basiques de l'acide éthylènediaminetétraacétique (depuis H_4Y jusqu'à Y^{4-}). [EDTA] désigne donc la somme des concentrations de toutes les espèces précédentes. Les ions Cu^{2+} forment des complexes avec la diéthylènetriamine (notée dien) et avec la forme ionique Y^{4-} de l'EDTA. On se propose d'étudier la vitesse de la réaction :



III-1) Le tableau suivant résume les conditions expérimentales et les résultats d'une mesure de la concentration C en $Cu(dien)^{2+}$ au cours du temps dans les conditions suivantes :

$\theta = 25^\circ C$ $pH = 4,0$ maintenu constant

concentrations initiales : $[Cu(dien)^{2+}]_0 = 2,00.10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ $[EDTA]_0 = 6,00.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.

t (s)	10	20	30	40	50
C (mol.L ⁻¹)	$1,50.10^{-3}$	$1,10.10^{-3}$	$0,80.10^{-3}$	$0,60.10^{-3}$	$0,43.10^{-3}$

III-1-a) Donner l'expression de la vitesse de la réaction, en supposant qu'elle admet un ordre α par rapport à $Cu(dien)^{2+}$ et β par rapport à EDTA.

III-1-b) Montrer sans calcul que les conditions initiales choisies permettront de déterminer l'un des ordres partiels. En déduire l'expression de la constante apparente de vitesse k_{app} .

III-1-c) Déterminer graphiquement, en utilisant le papier millimétré fourni, l'ordre partiel de la réaction par rapport à $Cu(dien)^{2+}$? La démarche sera clairement justifiée. On pourra utiliser le tableau ci-dessous pour tracer la courbe adéquate.

C (mol.L ⁻¹)	$1,50.10^{-3}$	$1,10.10^{-3}$	$0,80.10^{-3}$	$0,60.10^{-3}$	$0,43.10^{-3}$
$\frac{1}{C}$ (mol ⁻¹ .L)	$6,67.10^2$	$9,09.10^2$	$1,25.10^3$	$1,67.10^3$	$2,33.10^3$
C^2 (mol ² .L ⁻²)	$2,25.10^{-6}$	$1,21.10^{-6}$	$6,40.10^{-7}$	$3,60.10^{-7}$	$1,85.10^{-7}$
Ln C	- 6,50	- 6,81	- 7,13	- 7,42	- 7,75

III-1-d) Calculer la constante apparente de vitesse k_{app} et déterminer le temps de demi-réaction $t_{1/2}$. On donne $\ln 10 \approx 2,30$ et $\ln 2 \approx 0,69$.

III-2) Des mesures analogues ont conduit aux résultats suivants :

[EDTA] ₀ (mol.L ⁻¹)	0,01	0,02	0,04
t _{1/2} (s)	138	70	35

En déduire l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'EDTA.

III-3) On étudie maintenant l'influence du pH sur la vitesse de la réaction. Le tableau suivant donne la constante de vitesse k_{app} en fonction du pH dans des conditions qui sont précisées:

θ = 25°C [Cu(dien)²⁺]₀ = 2,00.10⁻³ mol.L⁻¹ [EDTA]₀ = 1,00.10⁻² mol.L⁻¹

pH	3,5	4,3	4,5	4,9
k _{app} (s ⁻¹)	4,7.10 ⁻³	7,0.10 ⁻³	8,5.10 ⁻³	14,5.10 ⁻³

III-3-a) En supposant que les seules formes de l'EDTA présentes en solution dans cet intervalle de pH sont H₂Y²⁻ et HY³⁻, exprimer les concentrations de ces deux espèces en fonction de [EDTA]₀, K_{a3} et h = [H₃O⁺]. (On précise que K_{a3} est la constante d'acidité du couple (H₂Y²⁻/ HY³⁻)).

III-3-b) On suppose que la constante apparente de vitesse k_{app} est de la forme
 $k_{app} = k_2 [H_2Y^{2-}] + k_1 [HY^{3-}]$

III-3-b-i) Exprimer k_{app} en fonction de h, de [EDTA]₀, de k₁, k₂ et K_{a3}.

III-3-b-ii) Montrer que dans l'intervalle de pH de l'expérience h >> K_{a3}.

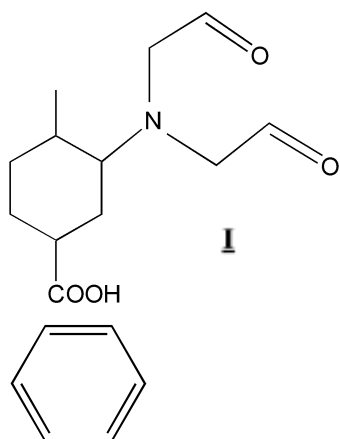
En déduire que k_{app} peut se mettre sous la forme $k_{app} = A + \frac{B}{h}$, où A et B seront exprimés en fonction de constantes que l'on précisera.

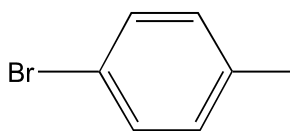
III-3-b-iii) Expliquer alors comment on pourrait accéder à k₁ et k₂ à partir des données expérimentales.

III-3-c) La mise en œuvre de la méthode proposée ci-dessus conduit à k₁ = 20,0 L.mol⁻¹.s⁻¹ et k₂ = 0,43 L.mol⁻¹.s⁻¹. Quelle est la forme la plus réactive de l'EDTA vis à vis de Cu(Dien)²⁺? Pourquoi ne fait-on pas intervenir les termes k₄ [H₄Y], k₃ [H₃Y⁻] et k₀ [Y⁴⁻] dans l'expression de k_{app}? (On pourra tenir compte, entre autre, de la charge des espèces considérées pour répondre à ces questions.)

IV) Chimie organique : synthèse d'un composé azoté

On se propose de synthétiser la molécule **I** ci-dessous à partir du 1-bromo-4-méthylbenzène, noté **A**.





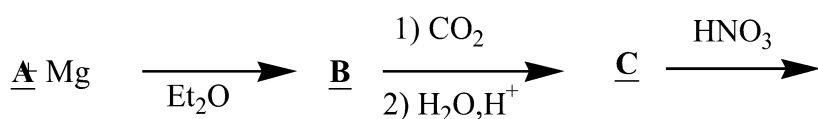
A

benzène

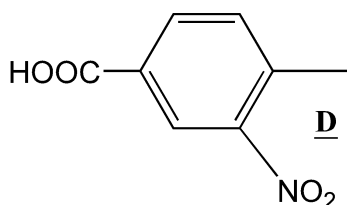
IV-1) Préliminaire

IV-1-a) Le benzène peut être hydrogéné par le dihydrogène gazeux à pression et température élevées. On obtient le cyclohexane. Ecrire l'équation de la réaction.

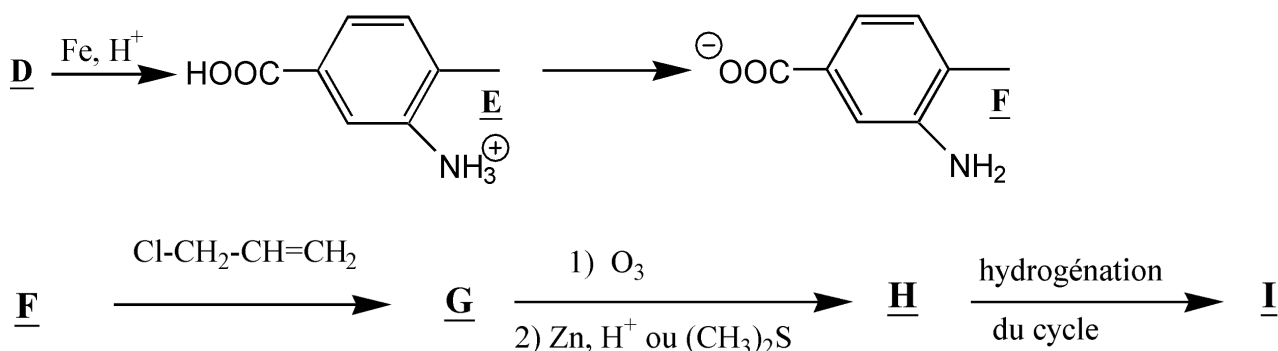
IV-1-b) Dans les mêmes conditions, on peut hydrogéner A. Combien la molécule obtenue possède-t-elle de stéréoisomères de configuration ? Quelle relation d'isomérisme lie ces stéréoisomères ? Représenter chacun d'eux en perspective dans sa conformation la plus stable. Justifier. Les nommer et préciser leur configuration relative cis ou trans.



IV-2) Etude de la synthèse



Pour obtenir le composé I on réalise la suite de transformations suivantes :



IV-2-a) Ecrire les formules topologiques des composés B et C.

- IV-2-b)** Sous quel état physique utilise-t-on le dioxyde de carbone dans le passage de **B** à **C** ? Donner un schéma réactionnel pour la réaction entre **B** et le dioxyde de carbone, ainsi que l'équation de l'hydrolyse acide. Quel est l'intérêt d'être en milieu acide au cours de l'hydrolyse ?
- IV-2-c)** Le composé **C** étant solide, citer une méthode expérimentale permettant de l'identifier.
- IV-2-d)** Au cours de la réaction **D** $\rightarrow$ **E**, le fer est oxydé en ions Fe^{2+} . Ecrire l'équation associée à cette réaction.
- IV-2-e)** A quel type de réaction appartient la transformation **E** $\rightarrow$ **F** ?
- IV-2-f)** Ecrire une formule mésomère du composé **F** faisant intervenir le doublet non liant de l'azote. En déduire si **F** est meilleur ou moins bon nucléophile que la méthylamine $\text{CH}_3\text{-NH}_2$. Justifier.
- IV-2-g)** L'action de **F** sur $\text{Cl-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ en excès conduit en fait à un mélange de produits liquides. Comment peut-on séparer au laboratoire un mélange de 2 liquides miscibles ?
- IV-2-h)** Sachant que **G** résulte de l'action de 2 molécules $\text{Cl-CH}_2\text{-CH=CH}_2$ sur **F**, donner la représentation topologique de **G** ainsi que le mécanisme de sa formation (On pourra pour le mécanisme, symboliser **F** par R-NH_2 et le dérivé chloré par $\text{R}'\text{-CH}_2\text{-Cl}$).
- IV-2-i)** Comment appelle-t-on la transformation **G** $\rightarrow$ **H** ? Donner la représentation topologique de **H**. Quel autre composé carbonyle obtient-on au cours de la transformation ? En l'absence de zinc ou de diméthylsulfure, quels auraient été les produits de la réaction ?
- IV-2-j)** Combien de stéréoisomères de configuration possède le composé **I** ? Justifier. On représentera le stéréoisomère dont tous les descripteurs stéréochimiques sont rectus.