REPUBLIQUE TUNISIENNE
Ministère de l'Enseignement Supérieur
Concours nationaux d'entrée aux cycles de formation d'ingénieurs
Session 2005

الجمهورية التونسية
وزارة التعليم العالي
المناظرات الوطنية للدخول
إلى مراحل تكوين المهندسين
دورة 2005

EPREUVE DE CHIMIE

Filière : Physique-Chimie

Date : 11/06/2005	Heure : 8h	Durée de l'épreuve : 3h	Cœfficient : 7

Cette épreuve comporte 5 pages de texte.

Les parties A et B doivent être traitées sur deux copies séparées.
Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

PARTIE A.: Chimie inorganique :

Barème/20	Problème I : 3,5	Problème II : 5,5	Problème III : 4,5	Problème IV : 6,5

PARTIE B.: Chimie organique :

Barème/20	Problème I : 3,0	Problème II : 9,0	Problème III : 8,0

PARTIE A: CHIMIE INORGANIQUE

DEBUT DE L'ENONCE (Chimie inorganique)

DONNEES :

Constantes :

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

Nombre d'Avogadro : $N_A = 6{,}023.10^{23}\ mol^{-1}$

$\frac{R.T}{F} \times Ln(x) = 0{,}06 \times \log_{10}(x)$ à 25°C

Données supplémentaires :

Rayons ioniques (pm) : $r_{Na^+} = 97$; $r_{K^+} = 133$; $r_{I^-} = 216$.

Masses molaires ($g.mol^{-1}$): Na = 23,0; I = 126,9 ; Rb = 85,5 ; Ag = 108,0.

A 25°C, le potentiel standard redox du couple HIO_3/I_2 est 1,170 V.

Problème I : ATOMISTIQUE ET LIAISON CHIMIQUE

I-1) L'iode a pour numéro atomique Z = 53. Ecrire sa configuration électronique.

I-2) A quelle famille appartient cet élément ?

I-3) Donner la structure de Lewis de la molécule de I_2.

I-4)

I-4-a) En se limitant aux électrons de valence, construire le diagramme des orbitales moléculaires du diiode I_2.

I-4-b) Calculer l'ordre de liaison (ou indice de liaison) de cette molécule.

I-4-c) Préciser son caractère magnétique.

Tournez la page S.V.P

Problème II : CRISTALLOGRAPHIE

II-1) L'iode existe naturellement à l'état solide. Préciser quel est le type de cristal formé par l'iode.

II-2) Représenter en perspective les mailles CsCl, NaCl et ZnS(blende).

II-2-a) Retrouver dans chaque cas, la limite inférieure et la limite supérieure du rapport $\frac{r_{anion}}{r_{cation}} = \frac{r^-}{r^+}$.

II-2-b) Donner dans chaque cas, la coordinence possible pour chaque ion.

II-3) L'iodure de sodium NaI, peut-il cristalliser dans le système de type CsCl, NaCl ou celui de ZnS(blende). Justifier votre réponse.

II-4) Calculer la masse volumique et la compacité de NaI.

Problème III : DIAGRAMME BINAIRE

Le diagramme d'équilibres du système AgI-RbI est donné ci-dessous.

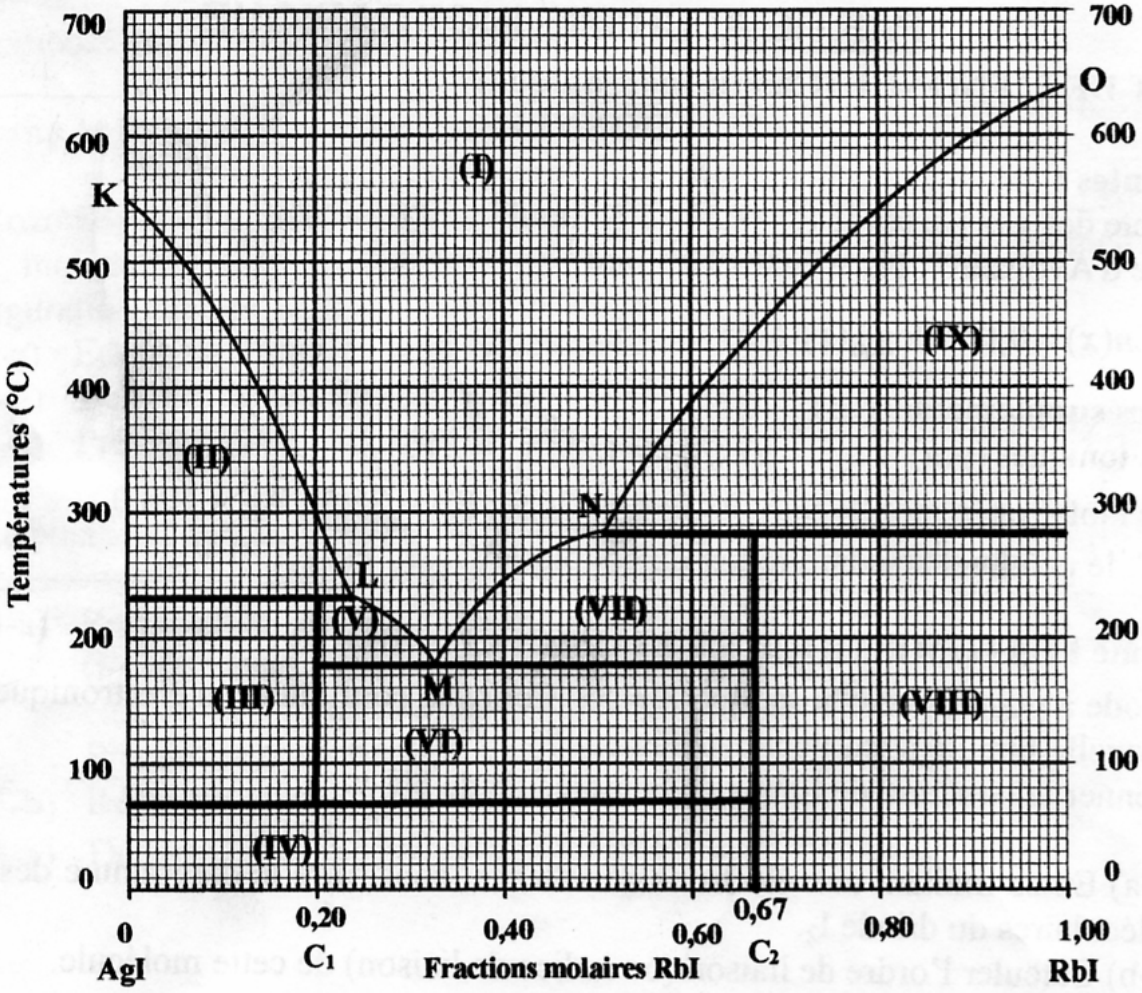
III-1) Donner la formule de chaque composé défini que présente ce système.

III-2) Préciser la nature des phases en présence dans les domaines de (I) à (IX).

III-3) Un mélange de 10,0 g de AgI et 13,6 g de RbI est porté à 600°C puis refroidi dans les conditions de l'équilibre jusqu'à la température de 30°C.

III-3-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement obtenue.

III-3-b) Donner la nature et la quantité (en grammes) des phases obtenues à 30°C.



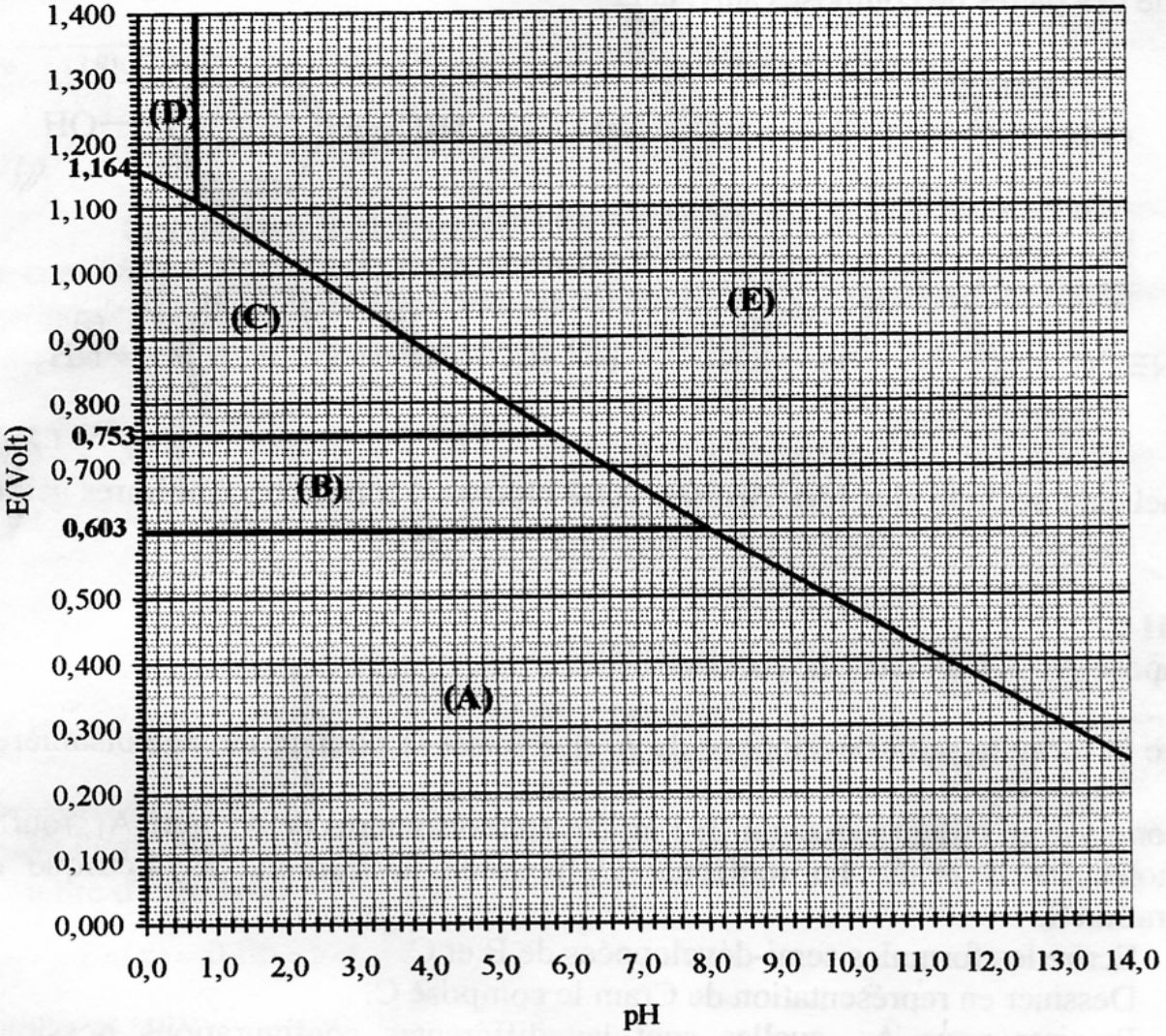
Tournez la page S.V.P

Problème IV : DIAGRAMME POTENTIEL-pH

Le diagramme potentiel-pH donné ci-dessous est relatif aux espèces suivantes :

$I_{2(aq)}$, I^-, I_3^-, IO_3^- et $HIO_{3(aq)}$.

Il a été tracé pour une somme de concentrations donnée (C_{tra} (mol.L^{-1})) des espèces dissoutes.



IV-1) En justifiant votre réponse, attribuer chaque domaine de (A) à (C) à l'une des espèces mentionnées ci-dessus.

IV-2) En utilisant des valeurs numériques lues sur le diagramme et éventuellement certaines des données numériques fournies, déterminer :

IV-2-a) La valeur de C_{tra} (mol.L^{-1}) utilisée pour le tracé.

IV-2-b) Les potentiels standard redox des couples : I_3^- / I^- et $I_{2(aq)} / I_3^-$.

IV-3) Après avoir écrit les demi-équations électrochimiques correspondantes, déterminer les pentes des frontières entre les espèces :

IV-3-a) (E) et (C)

IV-3-b) (E) et (B)

IV-3-c) (E) et (A)

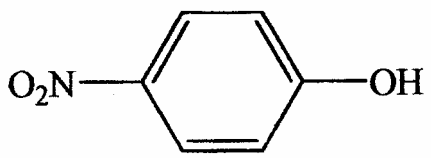
FIN DE L'ENONCE (Chimie inorganique)

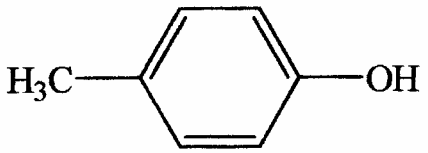
Tournez la page S.V.P

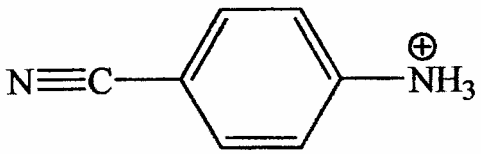
PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

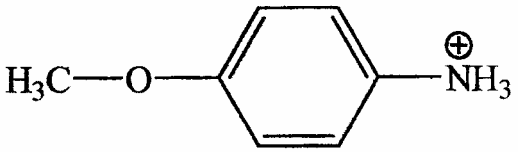
DEBUT DE L'ENONCE (Chimie organique)

Problème I :
Pour chacune des paires de composés suivants :

I-a) 

et 

I-b) 

et 

Indiquer quel est l'acide le plus fort. Justifier votre réponse à travers les équilibres acido-basiques.

Problème II :
Soit le composé A : 3,4-diméthylhex-2-ène.

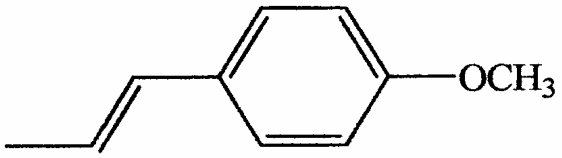
II-1) Ecrire la formule semi-développée de A et préciser le nombre de stéréoisomères.

II-2) L'ozonolyse en milieu réducteur de l'un des stéréoisomères de A : noté A_1, fournit deux molécules B et C. La molécule C, possède un carbone asymétrique de configuration S.
- II-2-a) Ecrire les formules semi-développées de B et C.
- II-2-b) Dessiner en représentation de Cram le composé C.
- II-2-c) Préciser pour A_1, quelles sont les différentes configurations possibles.

II-3) Le composé A_1 est traité par le permanganate de potassium dilué et à froid. Deux stéréoisomères D_1 et D_2 sont obtenus. D_1 est de configuration (2R, 3S).
- II-3-a) Représenter D_1 en projection de Cram, puis en projection de Newman (l'observateur regardant la molécule suivant l'axe de la liaison carbone 2 – carbone 3, le carbone 2 étant placé devant le carbone 3). Préciser la conformation de plus basse énergie. Justifier.
- II-3-b) Représenter le composé E, intermédiaire de la transformation : $A_1 \rightarrow D_1$.
- II-3-c) Déduire la seule configuration possible pour A_1.

Tournez la page S.V.P

Problème III :
L'anéthol est un produit naturel qui donne en solution le goût d'anis. Deux séquences de synthèse sont proposées :



Anéthol

Séquence 1

$$Ph{-}OH \text{ (phénol)} \xrightarrow[-H_2O]{NaOH} A \text{ (sel)} \xrightarrow{H_3C{-}Br} B + NaBr$$

$$\text{Acide propanoïque} + SOCl_2 \longrightarrow C + SO_2 + HCl$$

$$B + C \xrightarrow{AlCl_3} \text{2 isomères : } D + E \text{ (majoritaire)}$$

$$E + LiAlH_4 \longrightarrow F \xrightarrow{H^+} \text{Anéthol}$$

Séquence 2

$$B + Br_2 \xrightarrow{AlBr_3} \text{2 isomères : } G + H \text{ (majoritaire)}$$

$$H + Mg \xrightarrow{\text{éther anhydre}} I \xrightarrow{H_2C{=}CH{-}CH_2{-}Br} J \xrightarrow{\text{Chauffage}} \text{Anéthol}$$

III-1) Donner la structure des composés de A à J.

III-2) Détailler les mécanismes des étapes suivantes :

III-2-a) $A \longrightarrow B$ (sachant que la vitesse de réaction dépend simultanément des concentrations de A et de l'halogénure)

III-2-b) $B + C \longrightarrow E$

III-2-c) $I \longrightarrow J$ (ordre 1)

III-3) Expliquer la faisabilité de la réaction : $J \longrightarrow$ Anéthol.

FIN DE L'ENONCE (Chimie organique)

FIN DE L'EPREUVE