

REPUBLIQUE TUNISIENNE MINISTRE DE L'EDUCATION ET DE LA
FORMATION

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE Décembre 1999

EPREUVE :
CHIMIE

PREMIERE PARTIE: ATOMISTIQUE

- 1) Quelle est l'origine étymologique du nom de l'élément chimique de symbole P?
- 2) Etablir la configuration électronique de l'atome de phosphore (Z=15) dans son état fondamental
- 3) Calculer l'énergie de première ionisation de l'atome P. Comparer à la valeur expérimentale de 1012 kJ. mol⁻¹
- 4) En se limitant aux électrons de valence, construire le diagramme des orbitales moléculaires du diphosphore P₂.
- 5) Déterminer la configuration électronique de la molécule P₂
- 6) Dédire, en le justifiant, le caractère magnétique de cette molécule.
- 7) L'atome de phosphore peut se lier avec un nombre de ligands compris entre 1 et 6. Pour chacune de ces coordinances, proposer la formule chimique d'un composé.
- 8) Nommer les composés introduits à la question précédente selon la théorie de Gillespie et déterminer leur géométrie en indiquant les valeurs approximatives des angles de liaison
- 9) Préciser la nature de l'hybridation de l'atome P dans chacun des 6 composés étudiés
- 10) Par chauffage, le phosphore rouge se sublime à la pression atmosphérique en phosphore gazeux sous la forme de molécules P₄. Proposer une structure à cette molécule basée sur l'équivalence chimique des quatre atomes de phosphore tout en indiquant la valeur de l'angle de liaison.

DEUXIEME PARTIE: THERMODYNAMIQUE CHIMIQUE

- 1) Le phosphore solide peut exister sous plusieurs formes allotropiques, en particulier le phosphore rouge et le phosphore blanc notés respectivement dans cet exercice P_r et P_b. Dédire des valeurs des grandeurs thermodynamiques fournies laquelle des deux formes est thermodynamiquement plus stable à 25°C.
- 2) Montrer que la valeur de la pression p du phosphore gazeux sous la forme de molécules P₄ en fonction de T est telle que: $\ln(p) = -\frac{15540}{T} + 22,71$
- 3) Préciser la valeur de la température de sublimation du phosphore rouge sous une atmosphère.
- 4) On considère la réaction de décomposition d'une mole de pentachlorophosphorane PCl₅ (gaz) en trichlorophosphine PCl₃ (gaz) et dichlore Cl₂ (gaz). En prenant 28,9 g. mol⁻¹ la valeur de la masse molaire de l'air calculer la valeur de la densité de PCl₅.
- 5) A 200°C et sous une atmosphère, la densité du mélange gazeux est d=4,80. Montrer que la valeur du coefficient de décomposition α est égale à 0,5.
- 6) Déterminer la valeur de la constante d'équilibre K à 200°C
- 7) A quelle pression doit-on porter le mélange pour diminuer de moitié la valeur du coefficient de décomposition tout en gardant constante la température ?
- 8) Démontrer la loi de Le Chatelier qui régit la modification définie à la question précédente.
- 9) Préciser la valeur de la température à laquelle doit-on porter le mélange sous une atmosphère pour retrouver la même valeur du coefficient de décomposition obtenue à la question 7
- 10) Donner alors la composition du mélange.

TROISIEME PARTIE: CINETIQUE CHIMIQUE

On suit l'avancement de la réaction de la décomposition totale d'une mole de phosphine PH₃ (gaz) en P₄ (gaz) et en dihydrogène (gaz) à la température de 600°C. Le tableau suivant regroupe les valeurs de la pression mesurée en torr en fonction du temps :

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE Décembre 1999

EPREUVE :
CHIMIE

Page - 3 -

t (s)	0	5	10	15	20	25	35	45	60	80	115	150	250	∞
p (torr)	500	536	569	598	624	648	689	723	763	800	838	856	875	875

- 1) Ecrire l'équation chimique correspondante.
- 2) Calculer la variance du système étudiée.
- 3) Retrouver la valeur de la pression initiale p_0 avant le début de la décomposition étudiée.
- 4) Déterminer l'ordre de la réaction étudiée.
- 5) Tracer les variations de la concentration de la phosphine en fonction du temps.
- 6) Calculer les valeurs de la vitesse aux temps $t=0s$, $20s$ et $250s$. Conclure.
- 7) Montrer que l'ordre obtenu permet d'aboutir à la relation suivante:

$$\text{Ln}\left(\frac{p_x - p}{p_x - p_0}\right) = -kt$$

- 8) Calculer graphiquement la valeur de la constante de vitesse k .
- 9) Déterminer la pression p au temps $t_{1/2}$.
- 10) Tracer l'allure du profil énergétique de cette réaction en précisant la nature et les unités des coordonnées.

QUATRIEME PARTIE : CHIMIE ORGANIQUE

- 1) L'éthylméthylphénylphosphine $(\text{CH}_3\text{CH}_2)(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)\text{P}$ existe à la température ordinaire sous la forme de deux isomères. De quel type d'isomérisation s'agit-il?
- 2) L'action du bromométhane en milieu basique sur la triphénylphosphine conduit à une ylure notée A de formule $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{CH}_2$. Ecrire les équations des réactions conduisant à cette ylure.
- 3) Quels sont les tests chimiques permettant d'identifier une cétone ?
- 4) La cyclohexanone réagit avec cette ylure pour donner un composé noté B et $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}=\text{O}$. Préciser la nature de l'intermédiaire mis en jeu.
- 5) Déterminer la formule structurale du composé B.
- 6) Nommer la réaction étudiée.
- 7) Proposer une autre méthode de formation du composé B en utilisant l'action d'un organomagnésien.
- 8) Laquelle des deux méthodes est plus performante ?
- 9) L'ylure A peut s'hydrolyser selon deux chemins réactionnels différents. Indiquer ces deux chemins en précisant la nature des produits obtenus.
- 10) Décrire l'allure du spectre RMN de ^{31}P de chacun des composés obtenus à la question 9.

CINQUIEME PARTIE: OXYDOREDUCTION

- 1) Nommer les trois acides dont les formules moléculaires sont H_3PO_2 , H_3PO_3 et H_3PO_4 .
- 2) Proposer une structure moléculaire à chacun de ces acides.
- 3) Ecrire l'équation redox du couple $\text{H}_3\text{PO}_3 / \text{H}_3\text{PO}_2$.
- 4) Tracer le domaine de prédominance des espèces présentes en solution.
- 5) On fixe le pH à 5. Calculer le potentiel normal du couple $\text{H}_2\text{PO}_3^- / \text{H}_2\text{PO}_2^-$.
- 6) En déduire que les ions de ce dernier couple sont métastables dans l'eau.
- 7) Ecrire l'équation chimique de la réaction qu'on devrait observer.
- 8) Fournir une explication au fait qu'il est possible de conserver des solutions aqueuses de ces ions.

FORMATION

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE Décembre 1999

EPREUVE :
CHIMIE

9) Le procédé Kanigen de nickelage chimique des métaux met en jeu la réduction d'une solution tamponnée de sulfate de cuivre à pH=5 par un excès de $H_2PO_2^-$. Ecrire la réaction chimique correspondante.

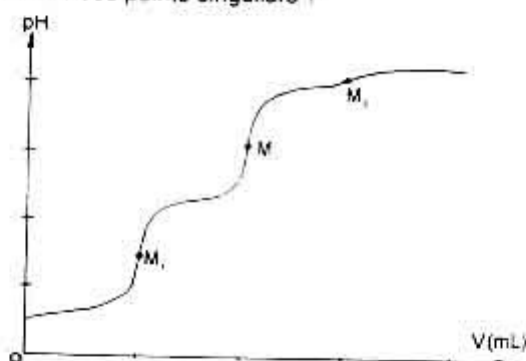
10) Pourquoi utilise-t-on un excès de $H_2PO_2^-$?

SIXIEME PARTIE: DOSAGE ACIDO-BASIQUE

Dans ce problème, il est nécessaire d'indiquer les approximations associées aux formules utilisées. Dans le souci de simplifier les calculs, on négligera l'effet de dilution même si cette approximation est sommairement vérifiée.

1) On suit à 25°C et par pHmètre la réaction de dosage de 10 mL d'acide phosphorique de concentration C_A par de la soude de concentration $C_B=0.5 \text{ mol } L^{-1}$. Décrire rapidement le montage expérimental et les précautions à prendre lors de ce dosage.

2) On détecte trois points d'inflexion M_1 , M_2 et M_3 indiqués sur la figure suivante. A quel phénomène correspond chacun de ces points singuliers ?



3) Le premier point correspond à un volume de soude ajoutée $V_1=2 \text{ mL}$. Quelles sont les valeurs des volumes V_2 et V_3 correspondants aux deux autres points ?

4) Le pHmètre a indiqué la valeur 2 quand on a ajouté 1 mL de soude. A quelle caractéristique de l'acide phosphorique correspond la valeur du pH ?

5) En déduire la valeur indiquée par le pHmètre avant de commencer le dosage.

6) Aux volumes V_1 et V_2 le pHmètre indique les valeurs 4,5 et 9,5. Donner les valeurs des trois constantes d'acidité de l'acide phosphorique.

7) Quelle valeur doit indiquer le pHmètre pour le volume V_3 ?

8) Indiquer quels indicateurs colorés utiliser, choisis parmi la liste suivante, pour déterminer par dosage colorométrique les valeurs de V_1 et V_2 .

INDICATEUR	Héliantine	Rouge Congo	Bleu de bromothymol	Phénolphtaléine
ZONE DE VIRAGE	3,2-4,4	3-5	6-7,6	8,2-10

9) Fournir une explication à la très grande difficulté de la détermination expérimentale par pHmètre et par colorométrie de la valeur de V_3 .

10) Justifier l'utilisation d'une base forte et relativement concentrée pour pouvoir observer la troisième acidité de l'acide phosphorique.

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE Décembre 1999

EPREUVE :
CHIMIE

Représenter D1 et D2 et préciser les relations stéréochimiques ainsi que les configurations des carbones asymétriques.

II-1-10. Le composé A et/ou son stéréoisomère de configuration peuvent être obtenus par une synthèse magnésienne, par action d'un composé F sur B suivie d'une déshydratation. Expliquer la formation de F à partir d'un dérivé bromé.

Donner le mécanisme de la synthèse magnésienne (hydrolyse comprise) et préciser les conditions expérimentales.

II-2 REACTIONS DE SYNTHÈSE ORGANIQUE (20 POINTS)

Donner les équations et le mécanisme des réactions suivantes :

- Nitration du toluène.
- Estérification.
- Saponification.
- Réduction des composés carbonyles.