

REPUBLIQUE TUNISIENNE MINISTERE DE L'EDUCATION ET DE LA
FORMATION

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE SEPTEMBRE 2002

EPREUVE :
CHIMIE

- Cette épreuve comporte deux parties (I et II) à rédiger sur feuilles séparées.
Les exercices I-1, I-2, I-3, I-4, I-5, I-6, I-7 de la partie I et les exercices II-1, II-2, II-3, II-4 de la partie II sont indépendants

Aucune réponse non justifiée ne sera prise en compte.
L'épreuve est notée sur 100 POINTS.

I CHIMIE MINERALE ET GENERALE (60 POINTS)

I-1. STRUCTURE ELECTRONIQUE ET LIAISON CHIMIQUES
(12 POINTS)

- I-1-1. Montrer que le manganèse ($Z=25$), le fer ($Z=26$) et le titane ($Z=22$) sont des éléments de transition.
- I-1-2. Décrire brièvement les propriétés des éléments de transition
- I-1-3. Quel est le degré d'oxydation maximal du manganèse ?
- I-1-4. Donner la structure de Lewis de l'ion permanganate MnO_4^- et prévoir sa géométrie suivant la théorie VSEPR.
- I-1-5. Quel est l'ion le plus stable du fer ?
- I-1-6. L'oxygène ($Z=8$) est un élément indispensable à la vie humaine. Commenter.
- I-1-7. Montrer que le dioxygène est paramagnétique. (Etablir le diagramme des orbitales moléculaires de O_2).
- I-1-8. Donner les propriétés essentielles des oxydes des éléments de transition d.

REPUBLIQUE TUNISIENNE MINISTERE DE L'EDUCATION ET DE LA
FORMATION

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE SEPTEMBRE 2002

EPREUVE :
CHIMIE

I-2. COMPLEXES DU FER (8 POINTS)

I-2-1. Donner l'énergie de stabilisation des ions Fe^{2+} dans un champ octaédrique fort en fonction de D et P . (D est la valeur du champ et P est l'énergie d'appariement des électrons)

I-2-1. Quel est le nombre d'électrons célibataires du complexe formé par six ligands CN^- et l'ion central Fe^{2+} ? (On donnera aussi la valeur du moment en magnétons de Bohr).

I-3. CRISTALLOGRAPHIE (10 POINTS)

Dans la structure du rutile TiO_2 , les ions oxydés occupent un réseau cubique à faces centrées et les ions Ti^{4+} se positionnent dans un site octaédrique sur deux du réseau précédent.

I-3-1. Représenter la maille de cette structure et déterminer le nombre d'unités formulaires par maille.

I-3-2. Déterminer la coordinence de chacun des ions dans cette structure.

I-3-3. Calculer la masse volumique de l'oxyde de titane.

- On donne : - Pour le titane, $M=48 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le rayon de Ti^{4+} est de 68 pm.
- Pour l'oxygène, $M=16 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ et le rayon de O^{2-} est de 140 pm.

I-4. DIAGRAMME E-pH (10 POINTS)

I-4-1 Tracer le diagramme potentiel-pH du manganèse pour une concentration totale en élément égale à 1 mol.L⁻¹ et en tenant compte des espèces:

Mn , Mn^{2+} , $Mn(OH)_2$, MnO , et l'ion MnO_4^-

On donne: Les potentiels rédox standard à 298 K. Pour Mn^{2+}/Mn , $E^0 = -1,18 \text{ V}$
pour MnO_2/Mn^{2+} , $E^0 = 1,23 \text{ V}$ et pour MnO_4^-/MnO_2 , $E^0 = 1,69 \text{ V}$.
Le produit de solubilité K_s de $Mn(OH)_2$ est tel que $pK_s = 14$.

I-4-2. On introduit dans un litre d'eau 0,1 mole d'hydroxyde de manganèse $Mn(OH)_2$ et 0,1 mole d'ammoniac.

- Calculer la concentration des espèces en solution.
- Combien de moles d'ion ammonium faut-il ajouter pour dissoudre complètement le précipité? Le pK_a du couple acido-basique de l'ammoniac est égal à 9,2

I-5 EQUILIBRES CHIMIQUES (10 POINTS)

I-5-1. Décrire brièvement les différentes étapes de la métallurgie du fer.

I-5-2. Ecrire l'équation de la réduction de l'oxyde de fer II (FeO) solide par le dihydrogène.

I-5-3. Dans un récipient initialement vide et maintenu à 1000K, on introduit une mole de FeO puis H_2 .

Tracer la courbe représentant le nombre x de moles de fer obtenu en fonction du nombre n de moles de dihydrogène introduit.

La constante de l'équilibre correspondant à cette réaction à 1000K est égale à 0,5.

REPUBLIQUE TUNISIENNE MINISTERE DE L'EDUCATION ET DE LA FORMATION

Concours d'aptitude au professorat de l'enseignement secondaire

2ème EPREUVE SESSION DE SEPTEMBRE 2002

EPREUVE :
CHIMIE

I-6-CINETIQUE CHIMIQUE(10 POINTS)

Fe^{3+} Fe^{2+}

La réduction des ions ferriques en ions ferreux par les ions stanneux Sn^{2+} implique deux ions ferriques et un ion stanneux et la vitesse de cette réaction ne dépend à une température donnée, que des concentrations de ces ions. On constate qu'en présence d'un grand excès d'ions ferriques, le temps de demi-réaction est indépendant de la concentration initiale en Sn^{2+} . D'autre part, on réalise des mélanges caractérisés tous par une concentration initiale en ion Fe^{3+} double de celle en ion Sn^{2+} . On obtient les résultats suivants :

$$C=C_0 \quad t_{1/2}=t_0$$

$$C=1,5C_0 \quad t_{1/2}=0,44t_0$$

$$C=2 C_0 \quad t_{1/2}=0,25t_0$$

$$C=3 C_0 \quad t_{1/2}=0,11t_0$$

Déterminer l'ordre de la réaction par rapport à chacun des réactifs.

II CHIMIE ORGANIQUE(40 POINTS)

II-1 Obtention d'un diol(10 POINTS)

L'action d'une solution diluée de permanganate de potassium à pH neutre et à 0°C sur le cyclohexène donne un diol D.

- Ecrire l'équation de la réaction.
- Donner la formule développée de D et la configuration absolue des carbones asymétriques.
- Montrer que cette réaction est stéréosélective.

II-2. Obtention d'un ester.(13 POINTS)

A chaud et en présence de permanganate de potassium $KMnO_4$, on obtient de l'acide benzoïque à partir d'un composé B de formule brute $C_9H_{10}O$. L'action du chlorure d'éthanyle sur B conduit à un ester E.

A froid, une solution diluée de $KMnO_4$ donne à partir de B un composé C de formule $C_9H_{10}O$.

L'action de l'iode en milieu basique sur C donne l'iodoforme CHI_3 .

II-2-1. Donner la formule développée de B et C et celle de E.

II-2-2. Expliciter le mécanisme d'obtention de E.

II-2-3. Quelles sont les applications les plus usuelles des esters.

II-3-4. Donner une autre méthode d'obtention de E la comparer à celle-ci.

II-3. Obtention de l'aniline.(10 POINTS)

L'aniline $C_6H_5NH_2$ peut être obtenue à partir du benzène, de l'acide nitrique, de l'acide sulfurique, du fer(en présence de HCl) et de la soude.

II-2-1. Détailler les différentes étapes d'obtention de l'aniline en donnant les différents mécanismes.

II-2-2. Expliquer les différentes étapes de diazotation de l'aniline et indiquer l'intérêt industriel d'une telle opération.

II-4 Hydrogénation catalytique des alcènes. (7 POINTS)

II-3-1. Donner le mécanisme d'hydrogénation catalytique d'un alcène sur un métal de transition.

II-3-2. Montrer sur un exemple que cette réaction est souvent diastéréospécifique.