

2^{ème} épreuve

REPUBLIQUE TUNISIENNE

MINISTERE DE L'EDUCATION ET DE LA FORMATION

**CONCOURS D'APTITUDE AU PROFESSORAT
DE L'ENSEIGNEMENT SECONDAIRE
Session de Décembre 2005**

Epreuve : ***C H I M I E***

Durée : 4 Heures Coef : 1

- *La qualité de la rédaction et de la présentation, la clarté et la présentation des raisonnements constitueront un élément important pour l'appréciation des copies.*
- *L'usage d'une calculatrice électronique de poche est autorisé.*
- *Si, au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

**L'épreuve comporte six parties
indépendantes et sera notée sur 100
points.**

I. ATOMISTIQUE ET LIAISONS CHIMIQUES (17 points)

1. Donner la structure électronique du carbone C ($Z=6$), de l'oxygène O ($Z=8$), du fer Fe ($Z=26$), de l'euprium Eu ($Z=63$) et de l'osmium Os ($Z=76$).
2. Donner la structure de Lewis de CO.
3. Déterminer le nombre n dans la formule de l'entité chimique $\text{Fe}(\text{CO})_n$, et justifier la formation de cette entité. Donner la géométrie de ce composé
4. Donner la structure de Lewis et la géométrie du tétraoxyde d'osmium. Citer une application chimique de ce composé.

5. Justifier le paramagnétisme de O₂.
6. Donner la structure de Lewis de l'ozone et justifier sa réactivité sur les alcènes. Décrire brièvement l'importance de la fameuse couche d'ozone.
7. Donner les produits de l'ozonolyse réductrice du 1-méthylcyclohexène. Expliciter les différentes étapes et les catalyseurs possibles de cette réaction.

II. DOSAGE ACIDE-BASE (12 points)

1. Calculer le pH d'une solution aqueuse d'acide acétique de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

On donne le pK_a du couple CH₃COO⁻/ CH₃COOH pK_a 4,8.

2. On veut doser 50 cm³ de cette solution par une monobase forte de concentration 0,1 mol.L⁻¹.

2-1. Tracer le graphe de ce dosage.

2-2. Donner la valeur du pH d'une solution aqueuse d'acétate de sodium de concentration égale à 0,2 mol.L⁻¹.

3. Soit une solution obtenue en mélangeant 25 cm³ d'acide acétique de concentration 0,1 mol.L⁻¹ et 75 cm³ d'acide cyanhydrique HCN de concentration 0,1 mol.L⁻¹. On la titre par une solution de soude concentrée.

Donner l'allure de la courbe de dosage.

On donne le pK_a du couple CN⁻/HCN pK_a 9,8.

III. CRISTALLOGRAPHIE (15 points)

1. Représenter la maille cristalline du diamant (vue de dessus):
Dénombrer le nombre d'unités formulaires par maille et préciser la coordinence.
2. La blende ZnS est un cristal ionique dont la géométrie est identique à celle de

la structure covalente diamant.

2-1 Décrire cette structure ionique.

2-2 Quelle doit être la limite inférieure du rapport rayon du cation/ rayon de l'anion r^+/r^- pour que la cristallisation ionique dans ce type de cristal soit possible ? Cette condition est-elle vérifiée pour la blende ?

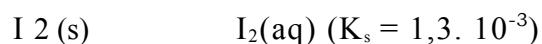
3. Calculer la compacité et la masse volumique de la blende .

Données : Masses molaires Zn 65,4g .mol⁻¹ S 32,1 g .mol⁻¹

Rayons ioniques Zn 83 pm S 174 pm

IV. SOLUBILITE (13 points)

1. Le diiode solide se dissout dans l'eau selon l'équilibre :



Quelle est la solubilité molaire volumique du diiode ?

2. On accroît fortement cette solubilité en dissolvant le diiode dans une solution d'iodure de potassium en raison d'un équilibre de complexation :

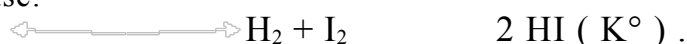


2-1 Calculer la constante de formation du complexe connaissant les potentiels standard redox des couples I_3^-/I_2 (0,54V) et I_2/I_3^- (0,79V).

2-2 En déduire la solubilité molaire volumique du diiode dans 1 L d'une solution de KI de concentration $C_0 = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$. Comparer au résultat du 1.

V. EQUILIBRES CHIMIQUES (13 points)

On se propose d'étudier ici la synthèse de l'iodure d'hydrogène selon l'équilibre en phase gazeuse:



Une expérience réalisée à 650 K à partir d'un mélange de dihydrogène et de diiode équimolaire (C_0) conduit à un taux de conversion de 80%.

1. Calculer la constante d'équilibre et l'enthalpie libre standard de la réaction à 650 K.
2. Préciser l'influence de la pression sur un tel équilibre.
3. Préciser l'influence de l'ajout élémentaire de dihydrogène à température fixée.
4. Quelle relation lie les constantes de vitesse k_1 (réaction sens 1), k_2 (réaction sens 2) et la constante d'équilibre K° si la loi de Van't Hoff est vérifiée ?

On donne : $R = 8,3114 \text{ J. K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

VI. CHIMIE ORGANIQUE (30 points)

VI-1. QUESTIONS DE COURS (15 points)

1. Hydratation des alcènes
(Définition, conditions expérimentales, différentes étapes avec leur mécanisme, intérêt pratique)
2. Préparation d'un organomagnésien mixte

(Montage, déroulement de la réaction, précautions à prendre ...). Justifier votre réponse et citer une application des organomagnésiens.

VI-2. REACTIONS D'ADDITION SUR UN ALCÈNE (15 points)

1. Addition de dibrome sur un alcène

1-1: Donner et nommer les formules topologiques de tous les alcènes non cycliques contenant 4 atomes de carbone.

1-2: L'un de ces isomères, noté C, est mis à réagir avec du dibrome Br₂.

On obtient un seul produit dont la chaîne carbonée est linéaire. Identifier

C. Justifier en examinant le mécanisme de dihalogénéation des alcènes.

2. Addition de bromure d'hydrogène sur un alcène

2-1: Ecrire le mécanisme d'addition.

2-2: Montrer qu'on obtient, entre autres, la molécule D : 2-bromobutane (S)

dont on donnera la représentation spatiale selon Cram. Quelle est la relation entre D et l'autre molécule **D'** obtenue ?