

CONCOURS NATIONAL DEUG

Epreuve spécifique concours Chimie

CHIMIE

PARTIE II

Durée : 2 heures

Les calculatrices sont autorisées.

NB : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction.

Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Exercice I

1. On considère les oxydes de fer FeO et Fe_2O_3 .
 - a) Quels sont les ions présents dans ces deux oxydes ?
 - b) Il existe un autre oxyde de formule Fe_3O_4 . Cet oxyde que l'on trouve à l'état naturel, possède une propriété physique remarquable. Quel est le nom de ce minéral et quelle est cette propriété ?
 - c) Ecrire, sous forme ionique, les formules de FeO et Fe_2O_3 .
 - d) Quelle est alors la formule ionique de Fe_3O_4 ?
2. Dans un cristal de FeO , les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. L'arête de maille est de 430 pm .
 - a) Ces ions sont-ils au contact les uns avec les autres ? Justifier votre réponse.
 - b) Les ions métalliques peuvent se loger soit dans les sites tétraédriques soit dans les sites octaédriques. Montrer que seuls les sites octaédriques sont occupés.
 - c) Quelle serait la masse volumique de FeO dans le cas d'un cristal parfait ?
3. En réalité, la masse volumique réelle de FeO diffère de la valeur précédemment calculée. Elle est plus faible et vaut $5635 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$. Cet écart s'explique par le fait que FeO est un oxyde non stoechiométrique.
Sa formule s'écrit alors : $Fe_{(1-\delta)}O$.
Calculer la valeur de $1 - \delta$.
4. La non stoechiométrie s'explique par la présence, dans le cristal, de lacunes cationiques (absence d'ions Fe^{2+}) compensées par la présence d'ions Fe^{3+} selon le schéma suivant :
$$a Fe^{2+} \longrightarrow b Fe^{3+} + c \square$$

$\square$ représentant une lacune.
L'électroneutralité du cristal est alors conservée.

 - a) Indiquer, en justifiant, les valeurs des coefficients a , b et c .

Tournez la page S.V.P.

b) Le cristal réel peut alors être représenté par la formule : $Fe_x^{II} Fe_y^{III} \square_z O$

Calculer les valeurs des paramètres x , y et z compte-tenu des résultats obtenus aux questions précédentes.

5. Pour vérifier la formule précédente, on dissout une masse m de cristal dans 50 ml d'une solution molaire d'acide chlorhydrique. Puis, on mesure le potentiel de la solution obtenue.

a) Décrire le montage utilisé pour effectuer la mesure.

b) Quelle valeur doit-on trouver ?

Données :

- Rayons ioniques

$$O^{2-} : 140\text{ pm}$$

$$Fe^{2+} : 74\text{ pm}$$

- Masses molaires atomiques

$$O : 16,00\text{ g.mol}^{-1}$$

$$Fe : 55,85\text{ g.mol}^{-1}$$

- $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}\text{ mol}^{-1}$

- $Fe^{3+}/Fe^{2+} : E_{298}^\circ = 0,77\text{ V}$

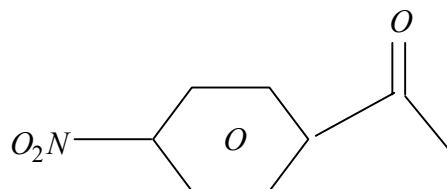
Exercice II

1. Le chloramphénicol est un antibiotique.

a) Quel est le rôle d'un antibiotique ?

b) Citer deux autres antibiotiques.

On propose la synthèse de cet antibiotique à partir de la paranitroacétophénone (composé A) de formule :



2. On fait agir sur A , en milieu acide, du dibrome. On réalise ainsi une substitution d'un hydrogène en α du groupement carbonyle.

a) Donner la formule du composé B obtenu.

b) Proposer un mécanisme de la réaction.

3. $B + NH_3 \longrightarrow C$

Quelle est la formule de C ?

4. On fait réagir sur l'acide dichloroacétique $\text{CHCl}_2 - \text{CO}_2\text{H}$ le chlorure de thionyle SOCl_2 . On obtient D . Ecrire la réaction.
5. $C + D \longrightarrow E$
Donner la formule de E .
6. On ajoute à E , dissous dans l'éthanol, du méthanal en présence d'hydrogénocarbonate de sodium qui est une base faible (une base forte risquerait d'arracher aussi le H en α de la fonction amide de E). On obtient alors, après hydrolyse, le composé F .
 - a) Indiquer le mécanisme de la réaction.
 - b) Donner la formule de F .
7. F est traité par le borohydrure de sodium NaBH_4 , réducteur doux. On obtient le chloramphénicol G . Donner la formule de G .
8. Pourquoi n'a-t-on pas utilisé l'hydrure d'aluminium et de lithium LiAlH_4 comme réducteur ?
9. La molécule G peut exister sous la forme de plusieurs stéréoisomères.
 - a) Expliquer.
 - b) Expliquer les relations entre ces stéréoisomères.

Fin de l'énoncé