

## 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**

- On considère les oxydes de fer  $FeO$  et  $Fe_2O_3$ .
  - Quels sont les ions présents dans ces deux oxydes ?
  - 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 ?
  - Ecrire, sous forme ionique, les formules de  $FeO$  et  $Fe_2O_3$ .
  - Quelle est alors la formule ionique de  $Fe_3O_4$  ?
- Dans un cristal de  $FeO$ , les ions oxygène forment un réseau cubique à faces centrées. L'arête de maille est de  $430 \text{ pm}$ .
  - Ces ions sont-ils au contact les uns avec les autres ? Justifier votre réponse.
  - Les ions métalliques peuvent se loger soit dans les sites tétraédriques soit dans les sites octaédriques. Montrer que seuls les sites octaédriques sont occupés.
  - Quelle serait la masse volumique de  $FeO$  dans le cas d'un cristal parfait ?
- 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  $1 - \delta$ .
- 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.

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

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  $50\text{ ml}$  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

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

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

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

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

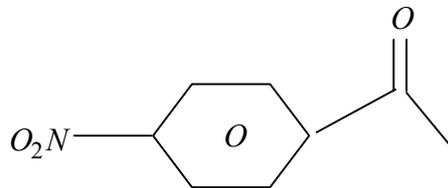
## Exercice II

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  $\alpha$  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  $CHCl_2 - CO_2H$  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  $\alpha$  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**