



Concours Physique-Chimie  
Epreuve de Chimie

|  |                        |                       |                      |
|--|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Date : Mardi 6 juin 2006               | Heure : 8 <sup>h</sup> | Durée : 3h            | Nbre de pages : 8    |
| <b>Partie A.: Chimie inorganique :</b> |                        |                       |                      |
|  | <b>Problème I :</b>    |                       | <b>Problème II</b>   |
| Barème/20                              | I-A : 7,25 pts         | I-B : 9,75 pts        | 3 pts                |
| <b>PARTIE B.: Chimie organique :</b>   |                        |                       |                      |
| Barème/20                              | Problème I : 6,5 pts   | Problème II : 6,5 pts | Problème III : 7 pts |

Cette épreuve comporte 6 pages de texte et deux documents annexes  
à rendre avec la copie

Les parties A et B doivent être traitées sur deux copies séparées.

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.

Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

**PARTIE A: CHIMIE INORGANIQUE**

**DEBUT DE L'ENONCE**

**Problème I : (17 pts)**



**Données numériques :**

Masse molaire de l'étain :  $M_{\text{Sn}} = 118,7 \text{ g.mol}^{-1}$ .

**Constantes physiques :**

Constante des gaz parfaits :  $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

**Thermochimie:**

Enthalpies molaires standard de formation ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) et entropies molaires standard ( $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ) à 298K.

|                    | $\text{O}_{2(g)}$ | $\text{Sn}_{(sd)}$ | $\text{SnO}_{2(sd)}$ |
|--------------------|-------------------|--------------------|----------------------|
| $\Delta_f H^\circ$ | 0                 | 0                  | -580,7               |
| $S^\circ$          | 205,0             | 51,5               | 52,3                 |

**Changements d'état de l'étain sous  $P^\circ = 1 \text{ bar}$  :**

Point de fusion :  $232^\circ\text{C}$

Enthalpie de fusion :  $7,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$

**Conversion :**

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273$$

Tournez la page S.V.P

### I-A) Cristallographie (7,25 pts)

L'étain « Sn » gris a la structure du carbone diamant, avec une arête  $a_{\text{Sn}} = 6,491 \text{ \AA}$ .

- 1) Représenter la projection de la maille et de son contenu sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$ , en précisant les côtes des atomes.
- 2) Déterminer la distance la plus courte entre deux atomes d'étain.
- 3) Quelle est la coordinence des atomes d'étain ? Justifier votre réponse.
- 4) Etablir l'expression puis calculer :
  - i) la masse volumique de l'étain gris.
  - ii) le volume molaire.
  - iii) la compacité.

Le cuivre cristallise dans un système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille  $a_{\text{Cu}} = 3,60 \text{ \AA}$ .

- 5) Retrouver la valeur du rayon atomique du cuivre «  $r_{\text{Cu}}$  » en utilisant un schéma montrant clairement la tangence.
- 6) Rappeler les positions et le nombre des sites tétraédriques et octaédriques dans une maille cubique à faces centrées.
- 7)
  - a) Etablir les expressions permettant le calcul des rayons de ces sites en fonction du paramètre de la maille «  $a_{\text{Cu}}$  ».
  - b) Calculer leurs valeurs en angström (Å).

8)

Le bronze est un alliage de cuivre et d'étain.

- a) Quel est à priori le type de cet alliage sachant qu'il est riche en Cuivre ?
- b) Donner l'expression de sa formule chimique générale.

### I-B) Diagramme d'Ellingham (9,75 pts)

L'oxyde d'étain «  $\text{SnO}_2$  » est réduit en étain « Sn » dans un haut fourneau en présence de carbone.

La combustion du carbone dans le dioxygène peut donner du monoxyde de carbone « CO » et du dioxyde de carbone «  $\text{CO}_2$  ».

- 1) Ecrire la structure électronique du carbone ( $Z = 6$ ) et celle de l'oxygène ( $Z = 8$ ).
- 2) Donner les formules de Lewis de CO et de  $\text{CO}_2$ .
- 3) D'après la théorie de Gillespie (V.S.E.P.R.), quelle est la géométrie de la molécule de  $\text{CO}_2$  ?

### Etude de l'oxydation du carbone :

On se propose d'établir le diagramme d'Ellingham du système  $\text{CO}_{2(g)}/\text{CO}_{(g)}/\text{C}_{(sd)}$  dans le domaine allant de  $25^\circ\text{C}$  à  $1027^\circ\text{C}$ .

- 4) Ecrire les réactions d'oxydation ramenées à une mole de dioxygène, des couples :

- Couple (1):  $\text{CO}_{(g)}/\text{C}_{(sd)}$  :  $\Delta_r G_1^0 = -221,0 - 0,179 \times T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$
- Couple (2):  $\text{CO}_{2(g)}/\text{C}_{(sd)}$  :  $\Delta_r G_2^0 = -394,0 - 0,003 \times T \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

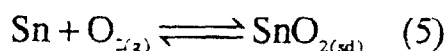
Dans ces expressions,  $T$  désigne la température en Kelvin.

- Couple (3):  $\text{CO}_{2(g)}/\text{CO}_{(g)}$  :  $\Delta_r G_3^0 = ? \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$

- 5) Les expressions des variations d'enthalpies libres standard des réactions (1) et (2) en fonction de la température sont indiquées ci-dessus. Dédurre l'expression de  $\Delta_r G^\circ$ , enthalpie libre standard de la réaction (3).
- 6) Représenter sur un graphique (*document annexe 1 à rendre avec la copie*) les variations des enthalpies libres standard pour les réactions (1), (2) et (3) en fonction de la température.
- 7) Calculer la température d'intersection «  $T_M$  » de la courbe (1) avec la courbe (2).
- 8) En déduire l'équation bilan de l'équilibre (4) entre le carbone et ses oxydes « réaction de dismutation ».
- 9) Simplifier le diagramme précédent et préciser sur le nouveau diagramme obtenu (*document annexe 2 à rendre avec la copie*) les domaines de stabilité en présence de dioxygène, de carbone, de monoxyde de carbone et de dioxyde de carbone.

### Etude de l'oxydation de l'étain :

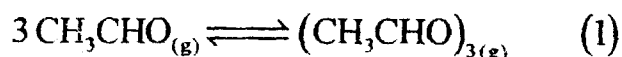
On considère la réaction :



- 10) Pour des températures variant de 25°C à 1027°C, établir l'expression de l'enthalpie libre standard en fonction de T exprimée en Kelvin selon l'état physique de l'étain.
- 11) Reporter la/les courbe(s) obtenue(s) sur le diagramme précédent (*Annexe 2*). Indexer.
- 12) Calculer la température d'intersection «  $T_N$  » avec la courbe (2) de la partie précédente.
- 13) Ecrire l'équation de la réaction de réduction de  $\text{SnO}_2$  par le carbone selon la température.

### **Problème II : (3pts)**

Soit l'équilibre (1) en phase gazeuse entre l'éthanal  $\text{CH}_3\text{CHO}$  noté (A) et son trimère, le paraldéhyde  $(\text{CH}_3\text{CHO})_3$  noté (B) :



Les pressions de vapeur des composés en équilibre sont trop faibles pour permettre une mesure de la constante d'équilibre. Le mélange gazeux est alors mis en équilibre avec un mélange liquide, supposé idéal d'éthanal et de paraldéhyde.

II-1) Montrer que la constante d'équilibre de la réaction d'équation-bilan (1) peut être donnée par la formule :

$$K_T^0 = \frac{P_B^* \times (P_A^* - P) \times (P_A^* - P_B^*)^2}{(P_A^* \times (P - P_B^*))^3} \times (P^0)^2$$

$P_A^*$  et  $P_B^*$  : Pressions de vapeur saturante (en bar) de l'éthanal et du paraldéhyde purs à la température T.

P : pression totale au dessus de la solution.

*Tournez la page S.V.P*



II-2) Les enthalpies molaires de vaporisation de l'éthanal et du paraldehyde sont respectivement 25,6 et 41,5 kJ.mol<sup>-1</sup> et sont supposées constantes en fonction de la température.

Sachant que  $T_{\text{sh}}^0(\text{A}) = 294\text{K}$  et  $T_{\text{sh}}^0(\text{B}) = 398\text{K}$ , exprimer  $\ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = f\left(\frac{1}{T}\right)$  pour chaque constituant.

II-3) La pression totale à 293K est  $P=0,236$  bar. Calculer la constante d'équilibre  $K_{293}^0$  de la réaction d'équation-bilan (1).

## FIN DE L'ENONCE



## PARTIE B: CHIMIE ORGANIQUE

### DEBUT DE L'ENONCE

#### Problème I : Étude de quelques propriétés chimiques du phénol (6,5 pts)

I-1) Écrire l'équilibre céto-énolique du phénol:  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-OH}$ . Pourquoi cet équilibre est fortement déplacé vers la forme énolique?

I-2) Écrire les formules mésomères du phénol.

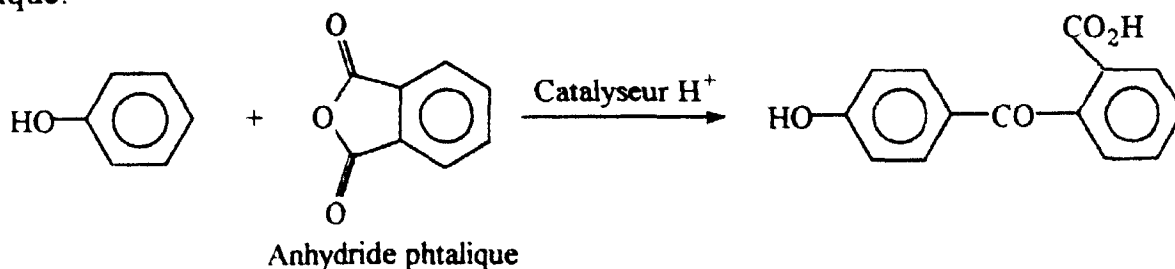
I-3) Le phénol est nettement plus acide que le cyclohexanol. En comparant les stabilités relatives de leurs bases conjuguées, expliquer cette différence d'acidité.

I-4) La monochloration du phénol est beaucoup plus rapide que celle du benzène et conduit à deux isomères chlorés du phénol.

I-4-a) Écrire l'équation bilan de la chloration du phénol et énoncer la règle justifiant cette orientation.

I-4-b) Expliquer pourquoi la chloration du phénol est plus rapide que celle du benzène.

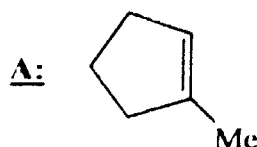
I-5) La synthèse de la phénolphtaléine (Indicateur coloré de pH) commence par une acylation de Friedel-Crafts du phénol, en utilisant comme agent acylant l'anhydride phtalique:



Détailler le mécanisme de cette réaction et justifier l'obtention de l'isomère para uniquement.

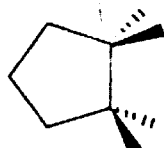
## Problème II : Quelques aspects de la réactivité chimique des alcènes (6,5 pts)

On considère le 1-méthylcyclopentène qu'on désignera par **A**:



II-1) On soumet le composé **A** à une addition ionique du dibrome: il en résulte deux dérivés dibromés.

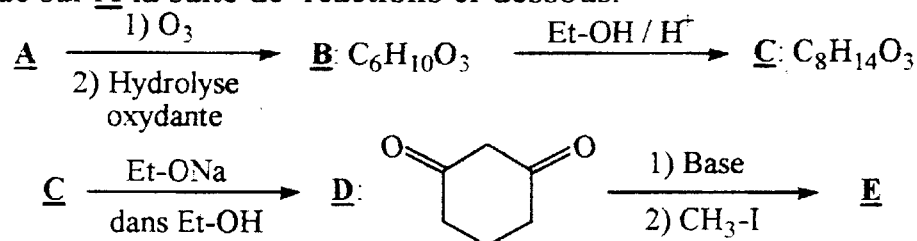
II-1-a) En utilisant la représentation de Cram ci-dessous, représenter ces deux dérivés dibromés.



II-1-b) Préciser, s'il y a lieu, la relation stéréochimique entre eux.

II-1-c) Quelle est la stéréochimie de cette addition? Justifier.

II-2) On effectue sur **A** la suite de réactions ci-dessous:



II-2-a) Sans détailler les mécanismes réactionnels, donner les structures des composés **B** et **C** et préciser la nature de chacune de ces deux réactions.

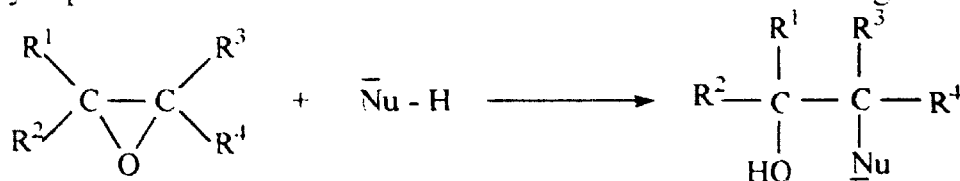
II-2-b) Détailler le mécanisme de la cyclisation du cétoester **C** en **D**.

II-2-c) La base nécessaire à l'alkylation de **D** en **E** devra-t-elle être aussi forte que EtONa, ou une base plus faible suffit? Justifier votre réponse.

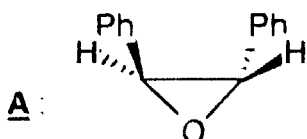
II-2-d) Proposer alors la structure de **E**.

## Problème III : A propos de l'ouverture du cycle époxydique (7,0 pts)

Le cycle époxydique tendu s'ouvre facilement sous l'action de divers agents nucléophiles:



On se propose d'étudier le mécanisme de cette ouverture en utilisant l'eau comme agent nucléophile. Pour cela, on considère la configuration **A** ci-dessous du 1,2-diphénylépoxyéthane:



*Tournez la page S.V.P*

III-1) Classer les substituants de chaque carbone asymétrique de A par ordre de priorité selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prélog. Déterminer la configuration absolue de chaque carbone asymétrique.

III-2) L'hydrolyse de A, en présence d'ions  $\text{HO}^-$ , conduit après neutralisation du milieu, à un diol -1,2 B méso.

III-2-a) Qu'est ce qu'un dérivé méso?

III-2-b) Proposer un mécanisme réactionnel permettant d'expliquer la formation de ce diol B méso.

III-3) L'hydrolyse de A, en présence d'acide protonique, suit un mécanisme totalement différent et conduit, après passage par un intermédiaire réactionnel [I], à un mélange de deux diols-1,2 diastéréoisomères B + B':



III-3-a) Détailler ce mécanisme réactionnel.

III-3-b) Que peut-on dire de la stabilité de l'intermédiaire [I]? Justifier votre réponse.

III-3-c) Pourquoi B et B' sont dits diastéréoisomères?

III-4) On considère la réaction du bromure de méthylmagnésium sur A, suivie d'une hydrolyse. En adoptant la représentation spatiale de Cram, détailler le mécanisme de cette réaction.

**FIN DE L'ENONCE**

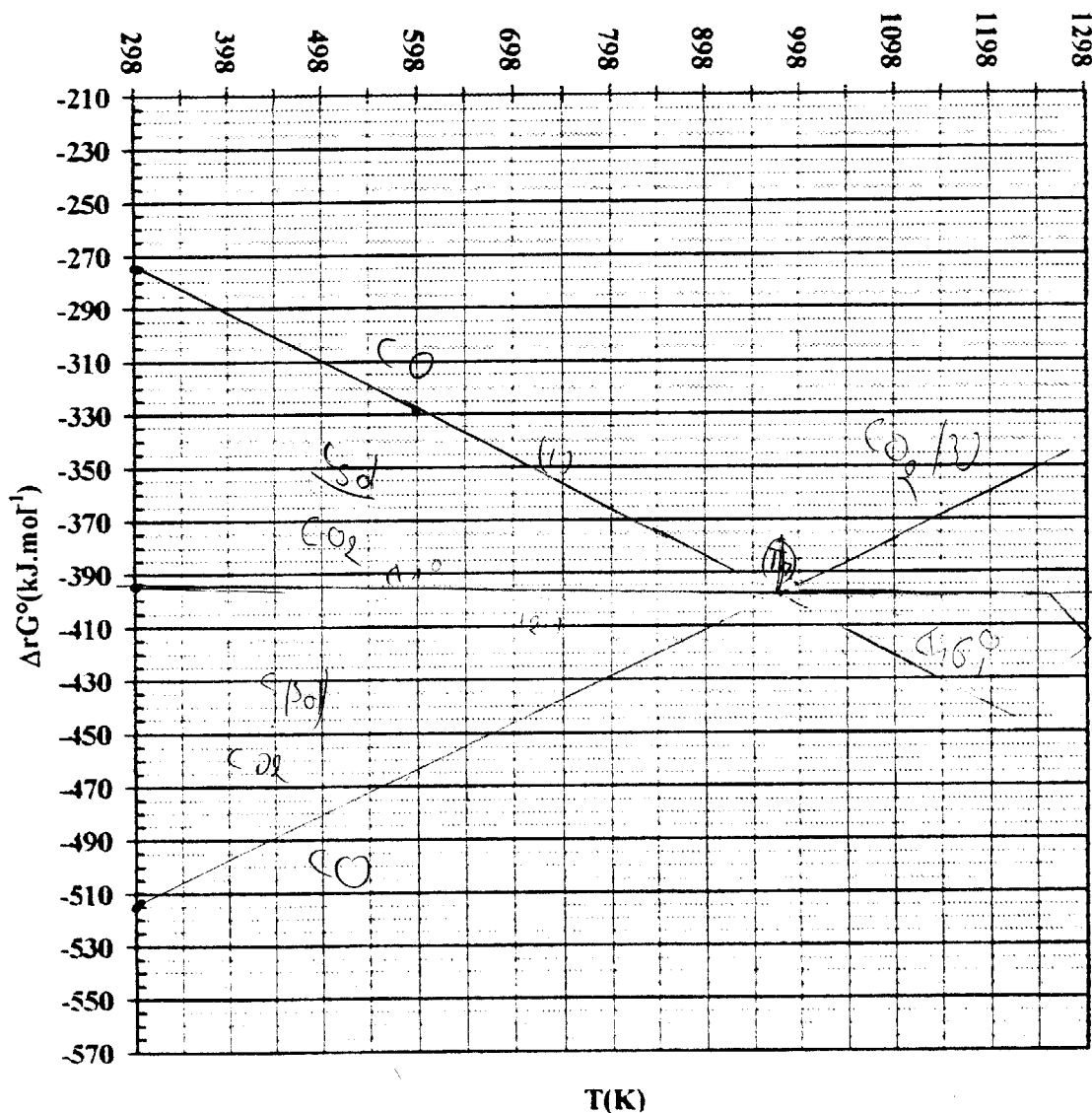
**FIN DE L'EPREUVE**

Session ..... Concours .....  
Epreuve de .....  
Nom ..... Prénom (s) : .....  
Institution d'origine : .....

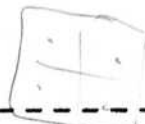
Identifiant :         Série :

Ne rien  
écrire ici

DOCUMENT ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA COPIE)

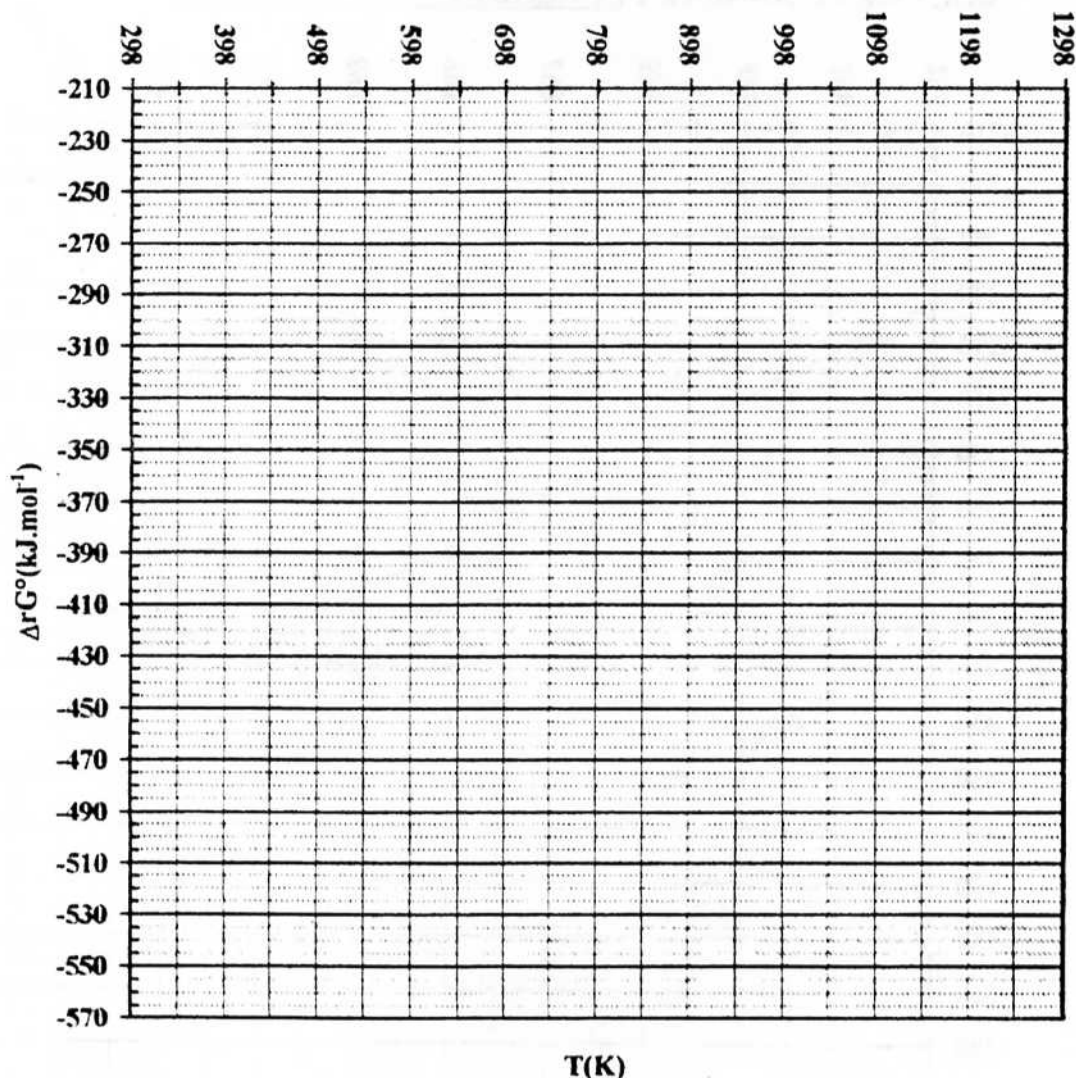


Diagrammes d'Ellingham du système  $\text{CO}_{2(g)}/\text{CO}_{(g)}/\text{C}_{(sd)}$



## DOCUMENT ANNEXE 2

*Ne rien  
écrire ici*



Diagrammes d'Ellingham du système  $\text{CO}_{2(\text{g})}/\text{CO}_{(\text{g})}/\text{C}_{(\text{sd})}$  simplifié  
et du système  $\text{SnO}_2/\text{Sn}$