



**Concours Physique-et Chimie
Epreuve de Chimie**

Date : Mardi 1 juin 2010	Heure : 8 ^h	Durée : 3h	Nbre de pages : 9	
Partie A.: Chimie inorganique :				
	Problème I :	Problème II	Problème III	Problème IV
Barème12/20	2,25 pts	2,75 pts	3,75 pts	3,25 pts
Partie B.: Chimie organique :				
	Problème I :	Problème II :	Problème III :	
Barème 8/20	1,5 pts	2,00 pts	4,5 pts	

Cette épreuve comporte 7 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

Données :

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

Masse volumique de l'eau : $\rho_{\text{eau}} = 1 \text{ g.cm}^{-3}$

élément	phosphore	oxygène	hydrogène	vanadium
numéro atomique Z	15	8	1	-
masse molaire atomique (g.mol^{-1})	30,97	16,00	1,00	50,94

A la température 298 K :

Les potentiels redox standard en milieu acide :

couple	$E^0 \text{ (Volt)}$
$\text{H}_3\text{PO}_2(\text{aq})/\text{P}(\text{sd})$	-0,508
$\text{H}_2\text{PO}_2^-(\text{aq})/\text{P}(\text{sd})$	-0,391

$\text{pK}_a (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2\text{PO}_4^-) = 2,03$; $\text{pK}_a (\text{H}_3\text{PO}_3/\text{H}_2\text{PO}_3^-) = 1,80$; $\text{pK}_a (\text{H}_2\text{PO}_3^-/\text{HPO}_3^{2-}) = 6,13$.

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$$

Problème I:

- 1) Donner pour l'élément phosphore :
 - 1-a) la configuration électronique dans son état fondamental ;
 - 1-b) la position dans la classification périodique ;
 - 1-c) la représentation de Lewis.
- 2) Pour la molécule P_2 :
 - 2-a) en se limitant aux électrons de valence, construire le diagramme des orbitales moléculaires ;
 - 2-b) déterminer la configuration électronique moléculaire dans son état fondamental ;
 - 2-c) déduire, en le justifiant, son caractère magnétique.
- 3) La combustion du phosphore produit une fumée blanche constituée de l'oxyde P_4O_{10} qui se dissout facilement dans l'eau pour former l'acide phosphorique H_3PO_4 . Ecrire l'équation bilan de la réaction de dissolution de P_4O_{10} .
- 4) Donner une formule de Lewis de l'acide phosphorique H_3PO_4 .

Problème II : Cristallographie

Le composé VP est un solide qui cristallise dans le système hexagonal caractérisé par les deux paramètres $a = 3,18 \text{ \AA}$ et $c = 6,22 \text{ \AA}$.

Les atomes P ont pour coordonnées réduites : $(0,0,0)$ et $(2/3, 1/3, 1/2)$.

Les atomes V occupent tous les sites octaédriques.

- 1) Compléter la figure de l'annexe 1 en plaçant les atomes V et P de la structure VP.
- 2) Vérifier que la structure correspond bien à la formule VP.
- 3) Donner l'expression puis calculer :
 - 3-a) la densité de VP ;
 - 3-b) le volume molaire de VP.
- 4) Hachurer sur la même figure de l'annexe 1, la trace du plan de la famille (002) le plus proche de l'origine.
- 5) Représenter sur la figure de l'annexe 1, la rangée $[111]$.
- 6) Quelle est la distance qui sépare deux atomes consécutifs de cette rangée ?

Problème III : diagramme binaire eau-acide phosphorique

Le diagramme binaire isobare solide-liquide du système eau-acide phosphorique est donné sur la **figure-1**. La composition est exprimée en pourcentage massique $\%W_{H_3PO_4}$.

- 1) Déterminer la formule du composé intermédiaire défini par la verticale à 91,6% massique en H_3PO_4 . On écrira cette formule sous la forme $H_3PO_4, n H_2O$.
- 2) Quelle est la nature de la fusion de ce composé intermédiaire ?
- 3) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines numérotés de (1) à (3).

4)

4-a) Préciser les températures et les domaines de composition des mélanges pour lesquels on a le maximum de phases en équilibre.

4-b) Donner la nature de ces équilibres et les équations correspondantes.

5) Un mélange formé de 0,030 mol d'eau et 0,0129 mol d'acide phosphorique est refroidi lentement de 20°C jusqu'à -90°C.

5-a) Représenter l'allure de la courbe de température en fonction du temps, lors du refroidissement lent de ce mélange et Indiquer les températures de rupture de pente.

5-b) Déterminer la composition et la masse de chacune des phases en équilibre à $(-84,6 + \varepsilon)^\circ\text{C}$ avec ε très faible.

5-c) Déterminer la masse minimale de H_3PO_4 qu'il faut rajouter au mélange initial, pour n'observer qu'une seule phase solide à 20°C.

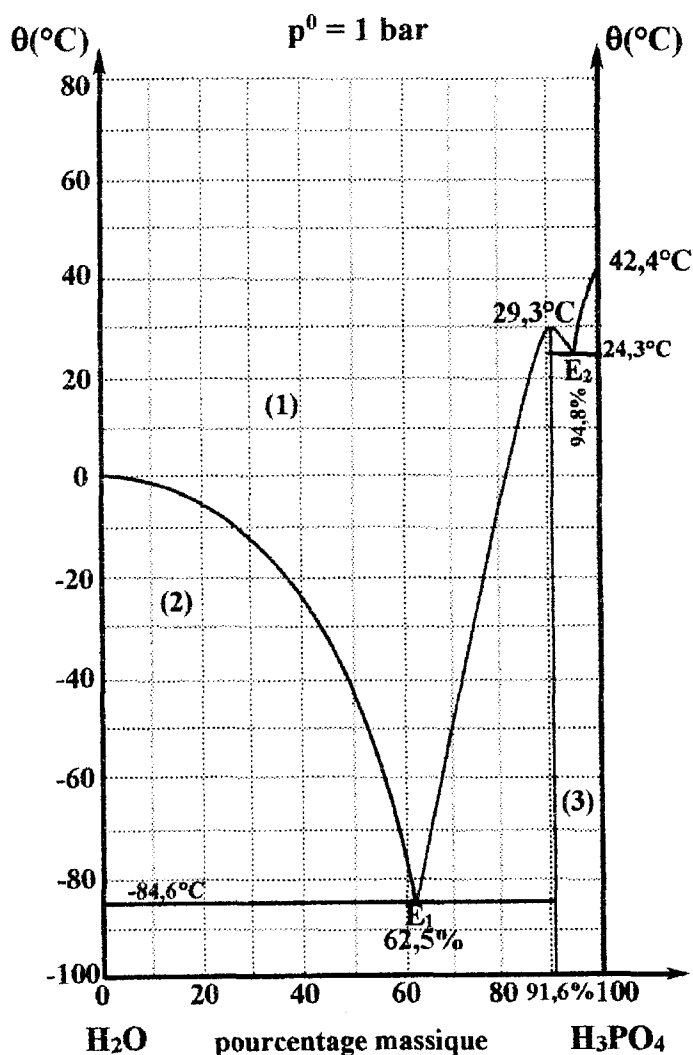


Figure-1 - diagramme d'équilibre liquide-solide du système eau-acide phosphorique.

Problème IV : diagramme potentiel-pH du phosphore

On se propose de compléter le diagramme E-pH simplifié du phosphore (**Annexe 2**). Pour cela, seules les espèces suivantes sont considérées : $P_{(sd)}$, $H_3PO_{2(aq)}$, $H_2PO_{2(aq)}^-$, $H_3PO_{3(aq)}$, $H_2PO_{3(aq)}^-$, $HPO_{3(aq)}^{2-}$, $H_3PO_{4(aq)}$, $H_2PO_{4(aq)}^-$, $HPO_{4(aq)}^{2-}$ et $PO_{4(aq)}^{3-}$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément P dissous est égale à la concentration du tracé. $C_{tra} = 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.
- A la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément P sont égales.

1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément phosphore dans les espèces chimiques suivantes : $P_{(sd)}$, $H_3PO_{3(aq)}$, $H_3PO_{2(aq)}$, $H_2PO_{3(aq)}^-$, $HPO_{3(aq)}^{2-}$, et $H_2PO_{2(aq)}^-$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

2) Ecrire les équations frontières correspondant aux couples $H_3PO_{2(aq)}/P_{(sd)}$ et $H_2PO_{2(aq)}^-/P_{(sd)}$.

3) Ecrire l'équation de l'équilibre entre $H_3PO_{2(aq)}$ et $H_2PO_{2(aq)}^-$.

3-a) S'agit-il d'une demi-équation électrochimique ou non.

3-b) Ecrire la loi d'action de masse correspondant à cet équilibre.

3-c) Calculer la valeur de sa constante d'équilibre.

4) Compléter le diagramme E-pH du phosphore, en traçant la (ou les) frontière(s) manquante(s), et en indiquant les domaines d'existence ou de prédominance des espèces chimiques.

5) Le nickelage chimique est une technique qui permet le dépôt de nickel par réaction électrochimique. Dans ce procédé on utilise l'ion hypophosphite $H_2PO_{2(aq)}^-$ pour réduire l'ion Ni^{2+} dans une solution tamponnée à pH = 5.

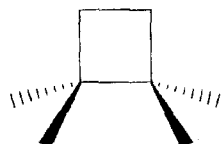
Ecrire l'équation-bilan de la réaction chimique correspondante.

FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE INORGANIQUE

DEBUT DE L'ENONCE

Problème I :

Considérons le (1S, 2S)-1,2-diéthyl-1,2-diméthylcyclobutane qu'on notera **A**.

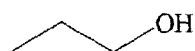


- I.1) Donner la représentation de Cram de cette molécule selon le modèle ci-dessus.
I.2) Quels sont les autres stéréoisomères envisageables de **A**? Les représenter selon Cram. Lesquels sont optiquement actifs? Justifier.
I.3) Donner la projection de Newman selon l'axe C¹-C² du cyclane **A**. Peut-t-on obtenir par rotation autour de l'axe C¹-C² d'autres conformations? Justifier.

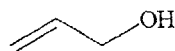
Problème II :

On donne les pK_a des alcools et acides carboxyliques suivants :

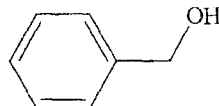
A_i
pK_a



A₁
16



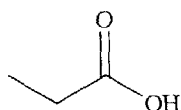
A₂
15,5



A₃
15,4

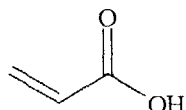


A₄
13,5

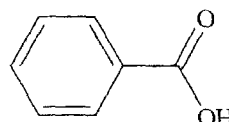


B_i
pK_a

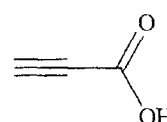
B₁
4,9



B₂
4,2



B₃
4,2



B₄
1,9

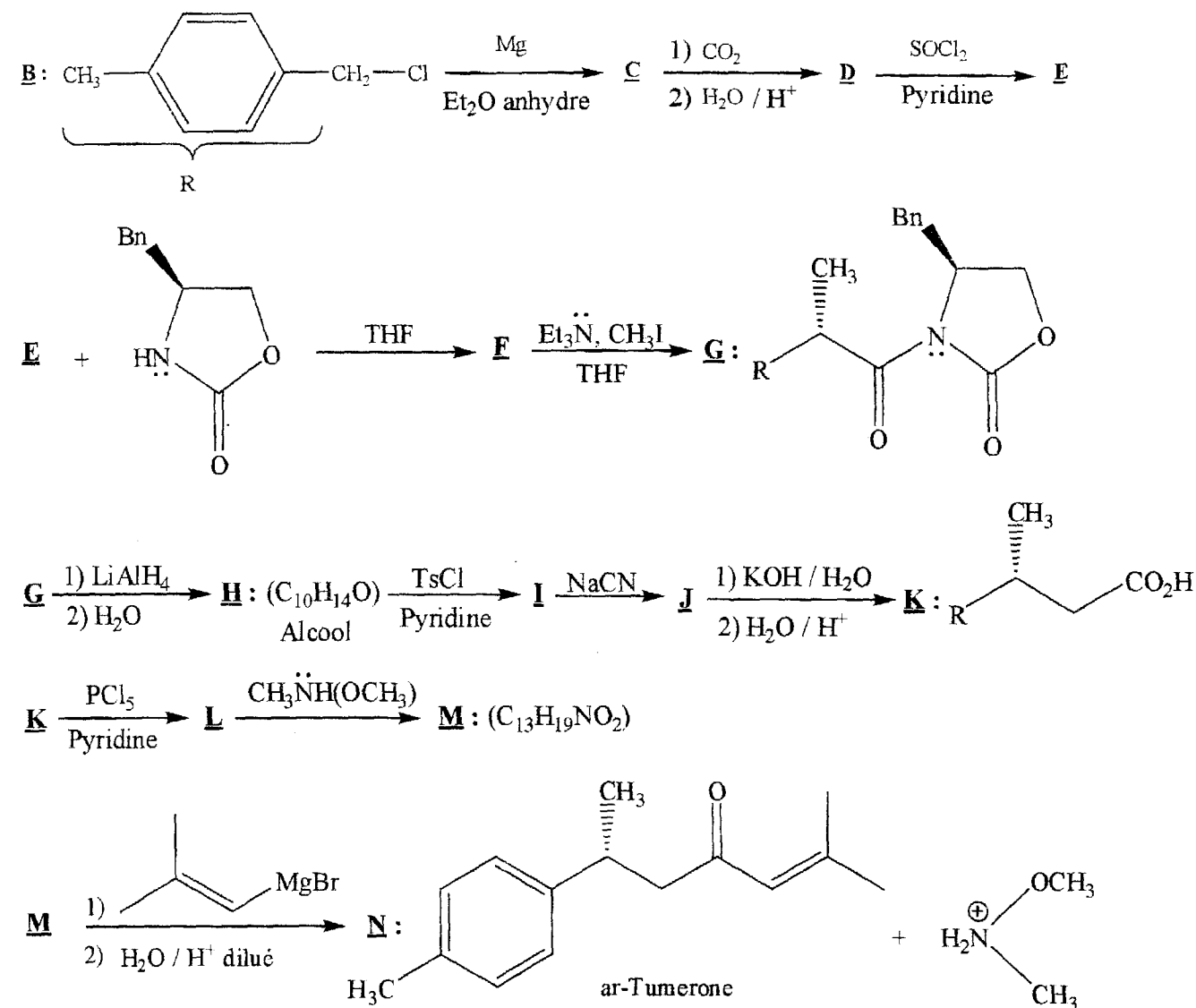
- II.1) Classer respectivement les alcools (**A_i**) puis les acides (**B_i**) par ordre d'acidité croissant.
II.2) Ecrire les formes limites des bases conjuguées de l'acide benzoïque et de l'acide prop-2-énoïque.
II.3) Interpréter l'effet de la triple liaison sur l'acidité.

Problème III :

La tumérone est une molécule naturelle extraite du rhizome de curcuma à laquelle on attribue des propriétés inductrices d'apoptose (le processus par lequel des cellules déclenchent leur autodestruction en réponse à un signal) sur les cellules leucémiques (cancer du sang).

On se propose d'étudier sa synthèse par voie chimique.

A partir du 1-(chlorométhyl)-4-méthylbenzène (**B**) qu'on notera R-CH₂Cl, on procède par la suite réactionnelle suivante :



III.1) Donner la structure de **C**.

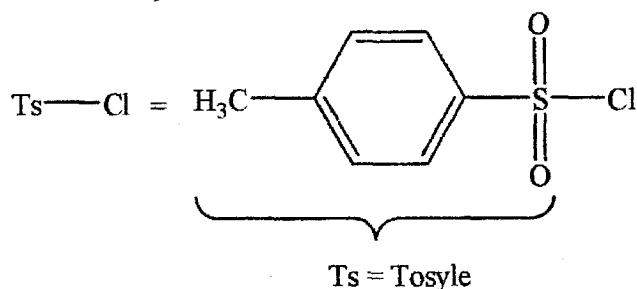
III.2) Détailler le mécanisme de formation de **D**.

III.3) Donner la structure de **E**.

- III.4) Comparer en argumentant votre réponse, la réactivité de D et de E vis-à-vis d'un nucléophile.
- III.5) Détailler le mécanisme de formation de F.
- III.6) L'action de l'hydrure d'aluminium et de lithium (LiAlH_4) sur G suivie d'une hydrolyse fournit l'alcool H, préciser sa structure.
- III.7) Donner la structure de I.
- III.8) Quelle est l'utilité de l'étape H→I?
- III.9) Déterminer en justifiant votre réponse la cinétique de la réaction I→J, Détailler le mécanisme.
- III.10) Donner la nomenclature de K selon le système international en tenant compte de la stéréochimie.
- III.11) Donner les structures de L et de M.
- III.12) Détailler le mécanisme de formation de N.

Données :

1. LiAlH_4 est un réducteur, il fournit des ions hydrures (H^-).
2. Bn = groupement benzyle = CH_2Ph
3. La structure de chlorure de tosylé : Ts-Cl



4. Les numéros atomiques : H (Z=1), C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8), S (Z=16) et Cl (Z=17).

FIN DE L'ENONCE DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'EPREUVE

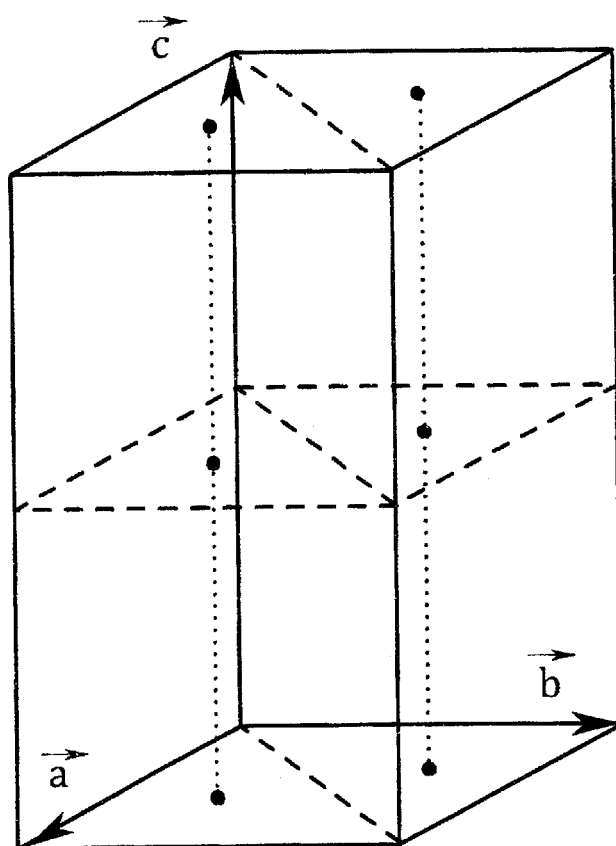
Ne rien
écrire ici

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

Identifiant : Série :

Ne rien
écrire ici

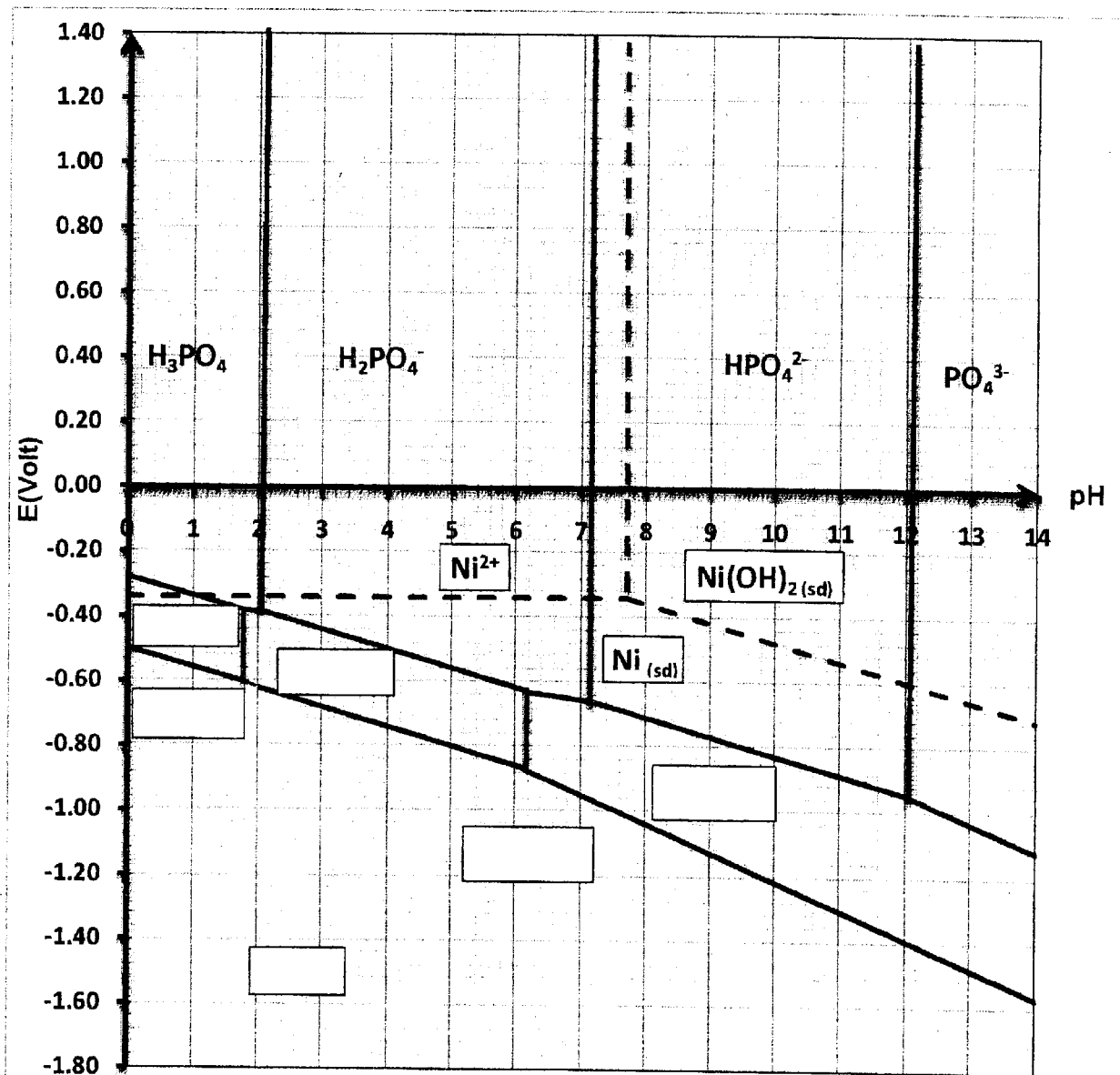
DOCUMENT ANNEXE 1 (A RENDRE AVEC LA COPIE)



● V
○ P

• centres de gravité des triangles

DOCUMENT ANNEXE 2



Partie du diagramme E-pH simplifié du phosphore en traits continues et du diagramme E-pH simplifié du nickel en pointillés.