



Concours Physique et Chimie - Session de Juin 2004

**Correction de l'épreuve de Chimie
PARTIE A**

PROBLÈME I

- A.1) Structure du type CsCl, NaCl, ZnS blende, ZnS wurtzite. (4 pts).
- A.2) $r^+/r^- = 0,8/1,42 = 0,56$: structure du type NaCl (4 pts).
- A.3) cas des ions O^{2-} : CFC : $(1/2, 1/2, 1/2) - (1/2, 1/2, 0) - (1/2, 0, 1/2) - (0, 1/2, 1/2)$ (1 pts)
cas des ions Mn^{2+} : CFC : $(1/2, 1/2, 1/2) - (1/2, 0, 0) - (0, 1/2, 0) - (0, 0, 1/2)$ (1 pts).
- A.4) Le paramètre de la maille est:
 $a = 2(r^+ + r^-) = 4,44 \text{ \AA}$. (2 pts)
- A.5) $\rho = 5,382 \text{ g.cm}^{-3}$ (2 pts)
- B.1) $2d \sin \theta = 1,542$ soit $d = 2,22 \text{ \AA}$
 $d = a/2$ soit $a = 4,44 \text{ \AA}$. (4 pts)
- B.2) Comme on a un défaut de manganèse la formule est Mn_xO avec $x < 1$.
Or $\rho(Mn_xO) = 4,93 \text{ g.cm}^{-3}$ soit $x = 0,89$. La formule est donc $Mn_{0,89}O$ (2 pts)
- B.3) Le pourcentage massique en manganèse est :
 $\% Mn = (0,89 \cdot 54,9 \cdot 100) / (0,89 \cdot 70,9) = 75,35\%$. (2 pts)

PROBLÈME II

1)

- a) La relation qui permet de calculer le potentiel normal d'électrode du couple SiO_2 / SiO est:
 $E^\circ(SiO_2 / SiO) = 2 E^\circ(SiO_2 / Si) - E^\circ(SiO / Si)$ (4 pts)

- b) $E^\circ(SiO_2 / SiO) = -0,92 \text{ volt}$. (2 pts)

c)

- α) L'équation chimique de la réaction de dismutation de SiO (sd) est:
 $SiO (sd) + SiO (sd) \rightarrow SiO_2 (sd) + Si (sd)$ (2 pts)

- β) (4 pts)

$$E = E^\circ_T - 0,06/2 \log \Pi$$

Π est égal à un car les entités qui interviennent dans l'équation chimique sont des solides supposés purs:

$$E = E^\circ_T = E^\circ(SiO / Si) - E^\circ(SiO_2 / SiO) = 0,12 \text{ volt}$$

$E > 0$ et $A > 0$ donc la réaction de dismutation est possible spontanément quelque soit le pH.

- 2)a) $E(SiO_2(sd) / Si (sd)) = -0,86 - 0,06 \text{ pH}$. (2 pts)

- b) $E(H_2O/H_2 (g)) = -0,06 \text{ pH}$. (2 pts)

3)

- a) $Si + 2 H_2O \rightarrow SiO_2 (sd) + 2 H_2$ (2 pts)

- b) $E = E(H_2O/H_2 (g)) - E(SiO_2 / Si) = 0,86 > 0$

$A > 0$: Le silicium est attaqué par l'eau avec dégagement d'hydrogène quelque soit le pH. (2 pts)

PROBLÈME III

1) Les formules chimiques des composés définis sont:

- composé à 50%: $C1 = Gd_2SiO_5$ (2 pts)
- composé à 60%: $C2 = 2 Gd_2O_3 \cdot 3SiO_2 = Gd_4Si_3O_{12}$ (2 pts)
- composé à 67%: $C3 = Gd_2O_3 \cdot 2SiO_2 = Gd_2Si_2O_7$ (2 pts)

2) Domaine 1; (C1 sd + C2 sd)

(1 pt)

Domaine 2; (C1 sd + C3 sd)

(1 pt)

Domaine 3; (C2 sd + C3 sd)

(1 pt)

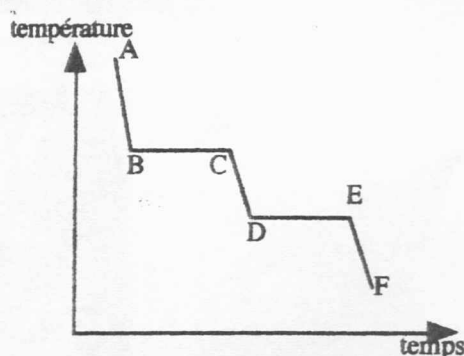
Domaine 4; (C2 sd + L)

(1 pt)

3)

a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement

(2 pts)



b)

(2 pts)

Branche AB de la courbe: refroidissement de la phase liquide;

Branche BC de la courbe: solidification de C2 ;

Branche CD de la courbe : refroidissement de C2 pur

Branche DE de la courbe: décomposition de C2 en C1 et C3;

Branche EF de la courbe: refroidissement de la phase solide formée C1 et C3;

c)

à 1800°C

$m(C2) = 100 \text{ g}$

(2 pts)

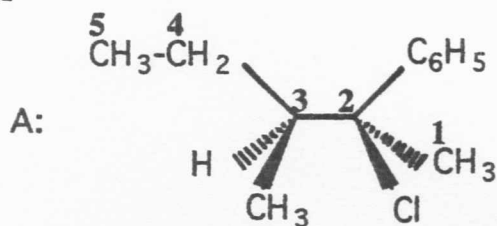
à 1600°C

$m(C1) = 47 \text{ g environ}$ et $m(C3) = 53 \text{ g environ}$.

(2 pts)

PARTIE B

PROBLÈME I



➤ 0

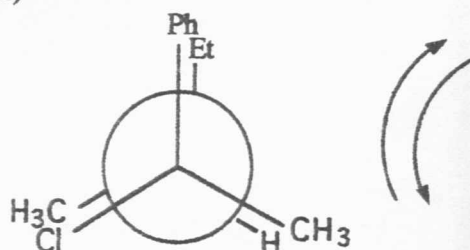
1) Nom du composé A: Le 2-chloro-3-méthyl-2-phénylpentane ou chlorure de (1,2-diméthyl-1-phényl)butyle (2 pts)

2) Configuration absolue aux carbones asymétriques de A:

C2*: $-\text{Cl} > -\text{C}_6\text{H}_5 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3$ (S) (1pt)

C3*: $-\text{C}_2 > -\text{C}_2\text{H}_5 > -\text{CH}_3 > -\text{H}$ (S) (1 pt)

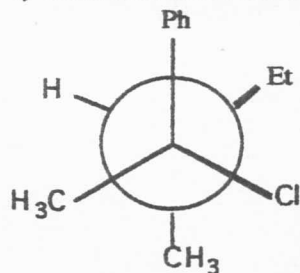
3) a)



(2 pts)

b) Configuration Thréo (1 pt)

c) Conformation décalée de l'inverse optique (2R,3R) de A (2 pts)

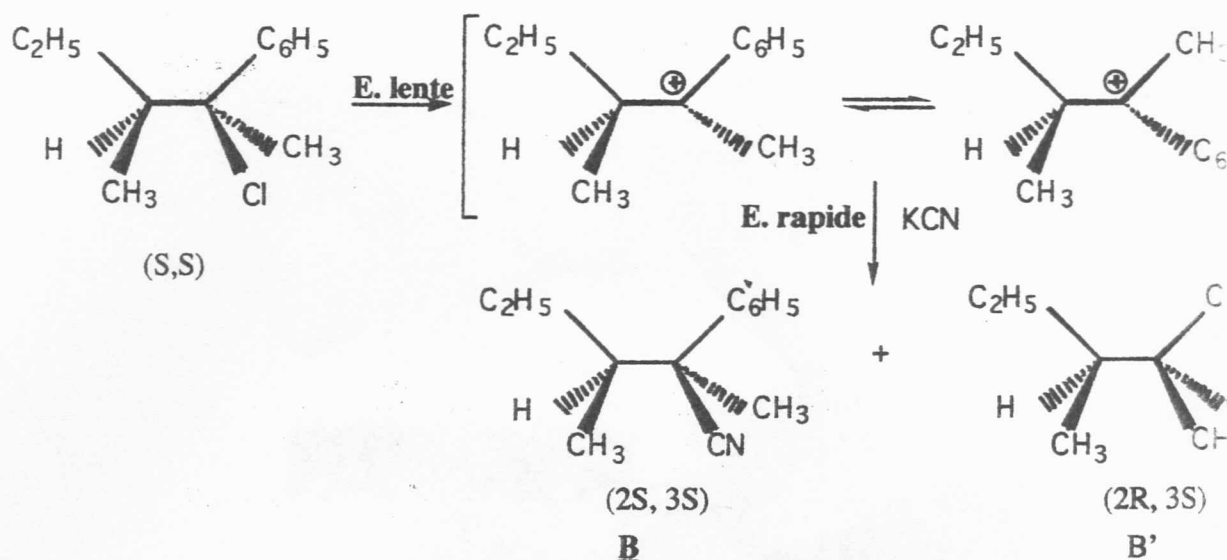


4)

a) La formule de B (1 pt)

La formule de B' (1 pt)

b) Mécanisme réactionnel : réaction non stéréospécifique-halogénure III-aire donc SN_1 (4 pts)



Nota:

*Pour l'étape lente (2 pts)

*Pour l'étape rapide (2 pts)

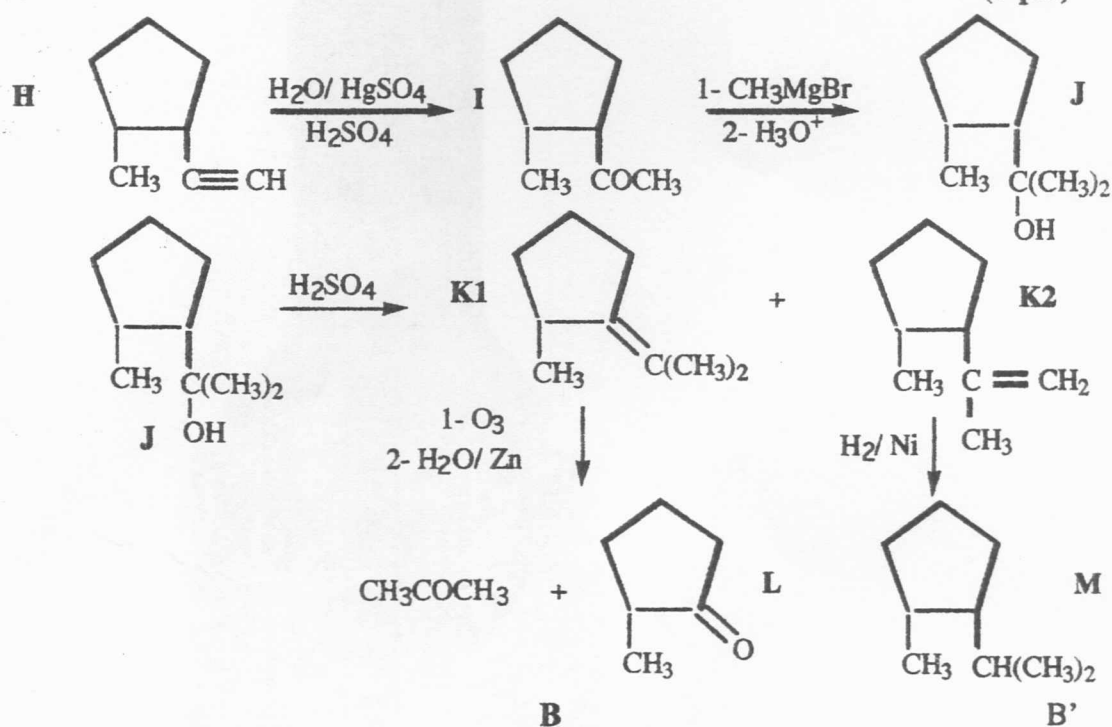
c) Relation de diastéréoisomérie

(1 pt)

PROBLÈME II

A.1)

(9 pts)



Nota

*Pour la structure de I (2 pts)

*Pour la structure de J (2 pts)

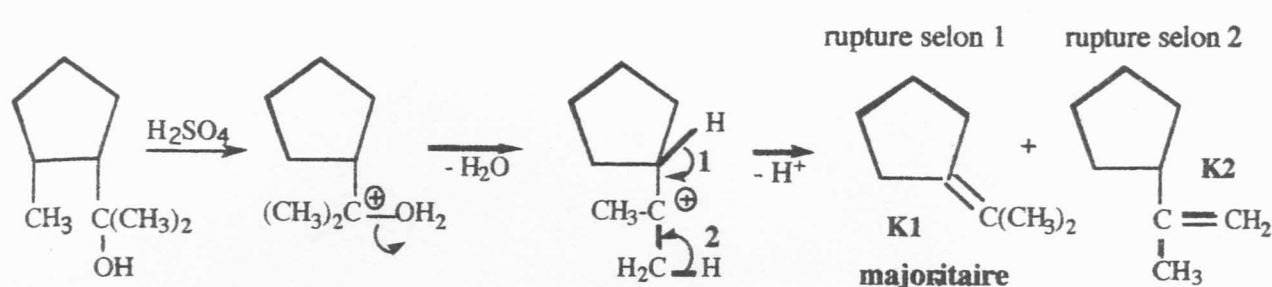
*Pour la structure de K1 (1 pt)

*Pour la structure de K2 (1 pt)

*Pour la structure de L (1 pt)

*Pour la structure de M (2 pts)

A.2) Mécanisme réactionnel de l'étape J donne **K1** + **K2**: Réaction de déshydratation des alcools: Elimination E1 (5 pts)

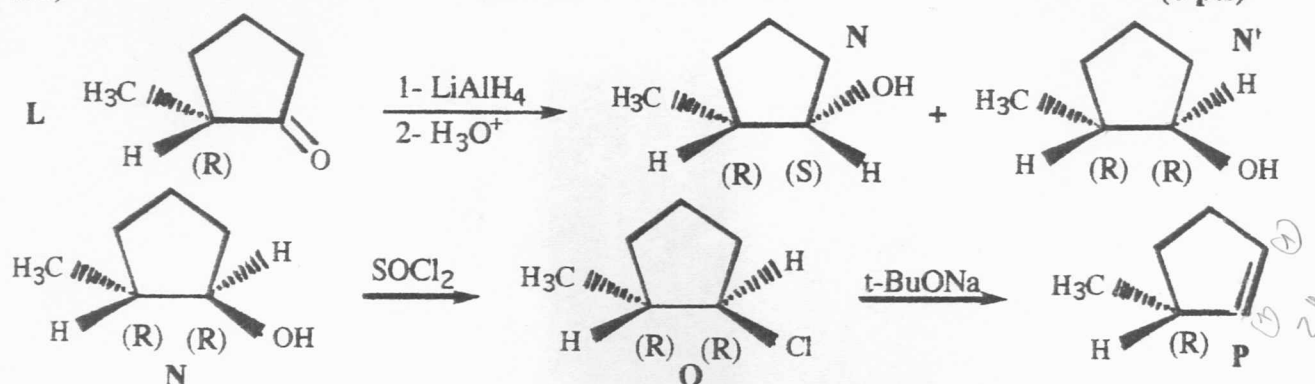


Nota

- *Pour la première étape
- *Pour la deuxième étape
- *Pour la troisième étape

(2 pts)
(2 pts)
(1 pt)

B.1)



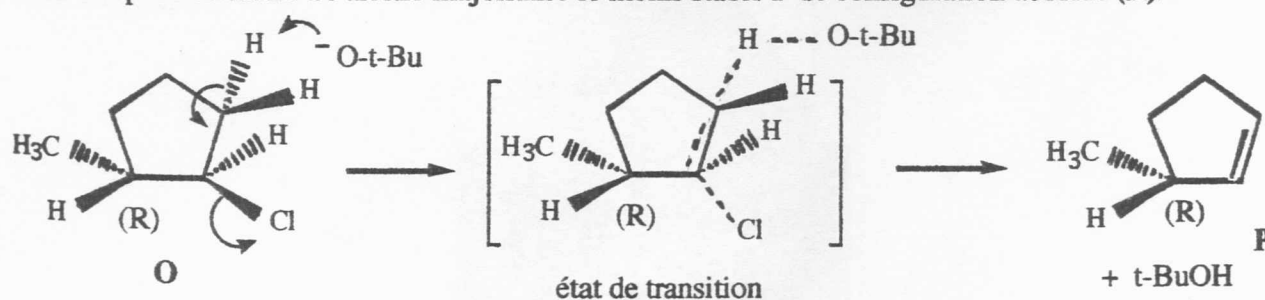
Nota:

- *Pour la structure de N
- *Pour la structure de N'
- *Pour la structure de O
- *Pour la structure de P

(1 pt)
(1 pt)
(2 pts)
(2 pts)

B.2) Mécanisme réactionnel

Le t-BuONa, base forte encombrée, attaque l'hydrogène situé sur le carbone en position β par rapport au chlore pour conduire à l'alcène majoritaire le moins stable **P** de configuration absolue (R).



Nota

- *Pour la première étape
- *Pour la deuxième étape

(2 pts)
(2 pts)