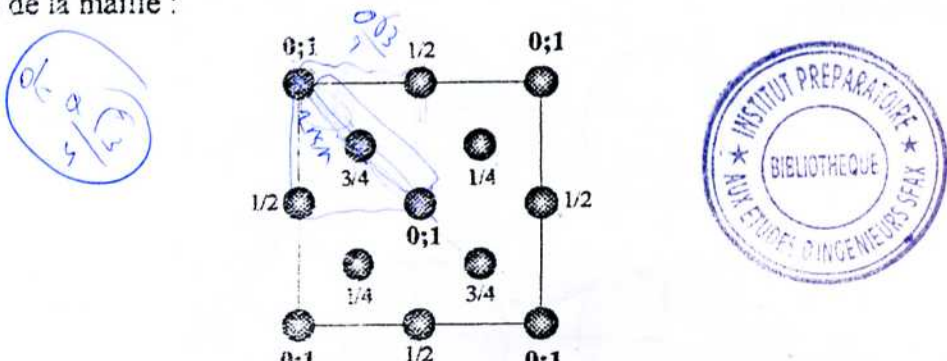




Concours PC  
Correction de l'épreuve de chimie inorganique

Problème I :

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

	Notes
<p>1) Projection de la maille :</p> 	0,5
<p>2) Dans la maille du diamant, les atomes sont tangents suivant la grande diagonale du petit cube d'arête <math>a_{Sn}/2</math> : <math>a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4} = 2 \times r_{Sn}</math></p> <p>La distance la plus courte entre deux atomes de Sn : <math>d = a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4} = 2,81 \text{ \AA}</math></p>	0,25
<p>3) La coordinence d'un atome d'étain = 4 car chaque atome est entouré de 4 voisins à la même distance <math>d = a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4}</math> (site (T)).</p>	0,5
<p>4) i) Par définition, <math>\rho = \frac{n_{atom}(Sn) \times M_{Sn}}{N_A \times a_{Sn}^3}</math></p> <p>Application numérique :</p> $\rho = \frac{8 \times 118,7}{6,023 \times 10^{23} \times (6,491 \times 10^{-8})^3} = 5,77 \text{ g.cm}^{-3}$	0,5
<p>ii) <math>v = \frac{M_{Sn}}{\rho}</math></p> <p>Application numérique :</p> $v = \frac{118,7}{5,77} = 20,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	0,5
<p>iii) Par définition, <math>\zeta = \frac{n_{atom}(Sn) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Sn}^3}{a_{Sn}^3}</math></p>	0,5

D'après A-2)  $a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4} = 2 \times r_{Sn} \rightarrow a_{Sn} = \frac{2 \times r_{Sn}}{\frac{\sqrt{3}}{4}} = \frac{8 \times r_{Sn}}{\sqrt{3}}$

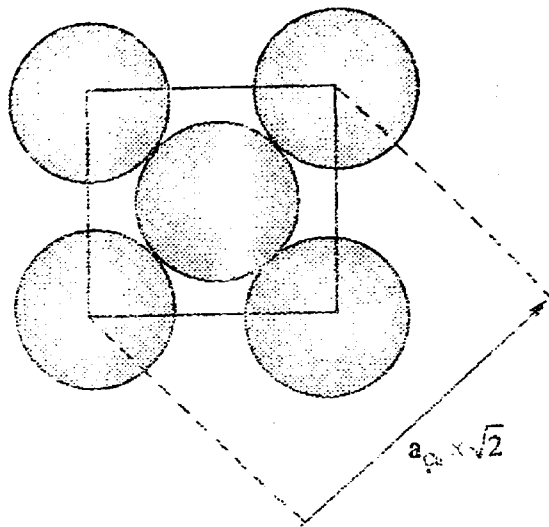
D'où,  $\zeta = \frac{n_{atom}(Sn) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Sn}^3}{\left(\frac{8 \times r_{Sn}}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{n_{atom}(Sn) \times \frac{4}{3} \times \pi \times (\sqrt{3})^3}{8^3}$

Application numérique :

$\zeta = \frac{8 \times \frac{4}{3} \times \pi \times (\sqrt{3})^3}{8^3} = 0,34$

0,25

5) Dans le réseau cubique à faces centrées les atomes sont tangents suivant la diagonale d'une face du cube :



0,25

$a_{cu} \times \sqrt{2} = 4 \times r_{Cu} \Rightarrow r_{Cu} = \frac{a_{cu} \times \sqrt{2}}{4}$

Application numérique :

$r_{Cu} = \frac{3,60 \times \sqrt{2}}{4} = 1,27 \text{ \AA}$

0,5

6) Dans le réseau cubique à faces centrées :

Les sites (T) occupent les centres des huit petits cubes d'arête  $a/2$ . Il y a 8 sites (T).

0,5

Les sites (O) occupent les milieux des arêtes et le centre du cube. Il y a 4 sites (O)

0,5

7)

a) Pour les sites (T) :

$r_{Ta} = \frac{a_{cu} \times \sqrt{3}}{4} - r_{Cu}$

D'après A-5) :  $r_{Cu} = \frac{a_{cu} \times \sqrt{2}}{4}$

$\Rightarrow r_{Ta} = \frac{a_{cu} \times \sqrt{3}}{4} - \frac{a_{cu} \times \sqrt{2}}{4} = \frac{a_{cu}}{4} \times (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0,0795 \times a_{cu}$

0,5

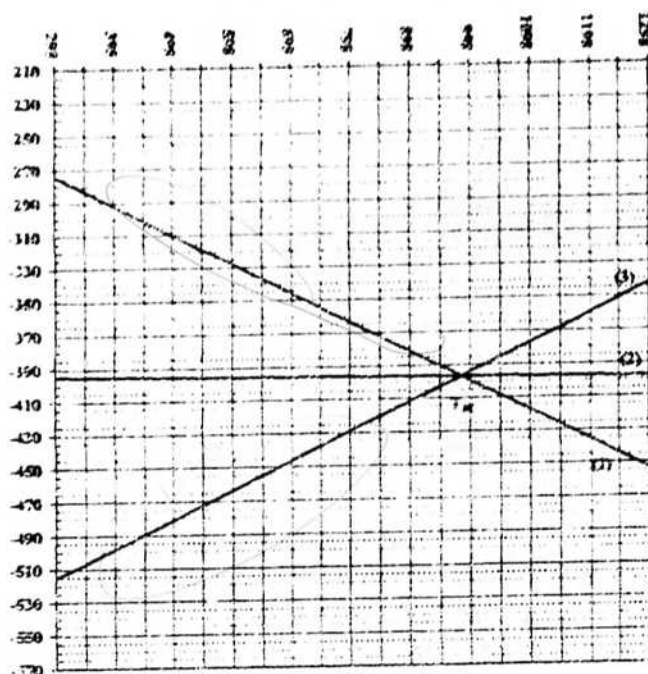
<p>Pour les sites (O) :</p> $r_{Oa} = \frac{a_{Cu}}{2} - r_{Cu}$ <p>D'après A-6) : <math>r_{Cu} = \frac{a_{Cu} \times \sqrt{2}}{4}</math></p> $r_{Oa} = \frac{a_{Oa}}{2} - \frac{a_{Cu} \times \sqrt{2}}{4} = \frac{a_{Cu}}{2} \times \left(1 - \frac{\sqrt{2}}{2}\right) = 0,146 \times a_{Cu}$	0,5
<p>b) Application numérique :</p> $r_{Ta} = 0,0795 \times 360 \times 10^{-2} = 0,29 \text{ \AA}$	0,25
$r_{Oa} = 0,146 \times 360 \times 10^{-2} = 0,53 \text{ \AA}$	0,25
<p>8)</p> <p>a)</p> <p>D'après A-2) <math>a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4} = 2 \times r_{Ta} \rightarrow r_{Sn} = a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{8} = 6,491 \times \frac{\sqrt{3}}{8} = 1,41 \text{ \AA}</math></p> <p>D'après A-5) <math>r_{Cu} = 1,27 \text{ \AA}</math></p> <p>Le bronze est une solution solide de substitution.</p>	0,5
<p>b) Formule chimique : <math>Cu_{(1-v)}Sn_v</math> avec <math>0 \leq v \leq 1</math></p>	0,5

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

1)	0,25
${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$ ${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$	0,25
<p>2)</p> <p>Dans le modèle de Lewis, la molécule de CO est représentée par le schéma suivant :</p> $\begin{array}{c} \ominus \quad \oplus \\  C \equiv O  \end{array}$ <p>On peut aussi écrire une formule de Lewis apolaire :</p> $\begin{array}{c} \square \\  C = \ddot{O}: \end{array}$	0,25
<p>La structure de Lewis de <math>CO_2</math> :</p> $\begin{array}{c} \diagdown \quad \diagup \\ O = C = O \\ \diagup \quad \diagdown \end{array}$	0,25
3) $CO_2$ de type $AX_2 \rightarrow$ linéaire	0,25
4)	0,5
$2C_{(sd)} + O_{2(g)} = 2CO_{(g)} \quad (1) \quad \Delta_r G_1^0$	0,5
$C_{(sd)} + O_{2(g)} = CO_{2(g)} \quad (2) \quad \Delta_r G_2^0$	0,5
$2CO_{(sd)} + O_{2(g)} = 2CO_{2(g)} \quad (3) \quad \Delta_r G_3^0$	0,5
<p>5)</p> $(3) = 2 \times (2) - (1)$ $\Delta_r H_3^0 = 2 \times \Delta_r H_2^0 - \Delta_r H_1^0$ $= 2 \times (-394) + 221 = -567 \text{ kJ.mol}^{-1}$	0,25
$\Delta_r S_3^0 = 2 \times \Delta_r S_2^0 - \Delta_r S_1^0$ $= 2 \times (3 \times 10^{-3}) - 0,179 = -0,173 \text{ kJ.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	0,25
$\Delta_r G_3^0 = -567 + 0,173 \times T \quad (\text{kJ.mol}^{-1})$	0,25



6)



0,75

7)

D'après le graphique, les 3 droites se coupent en  $T_M$  :

À la température  $T_M$  :  $\Delta_f G_1^0 = \Delta_f G_2^0$

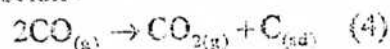
$$-221 - 0,179 \times T_M = -394 - 3 \times 10^{-3} \times T_M$$

$$T_M = \frac{(394 - 221)}{(0,179 - 3 \times 10^{-3})} = 983 \text{ K}$$

0.5

8)

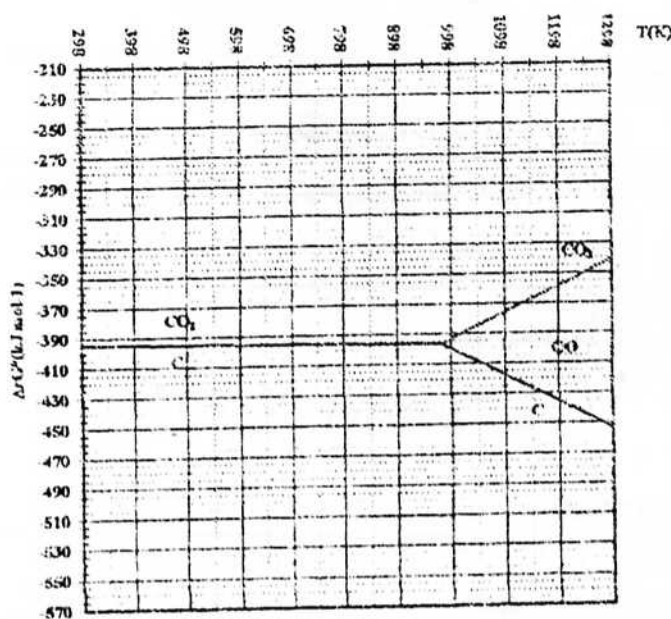
Pour  $T < 983 \text{ K}$ , on remarque que CO a des domaines de stabilité disjoints cela signifie qu'il n'est pas stable. Il se dismute selon :



0.5

Pour ces températures  $\text{CO}_{(g)}$  est instable, seuls  $\text{CO}_{2(g)}$  et C sont stables.

9)



0,75



12)	
D'après le diagramme à $T_N$ : $\Delta_r G_c^0 = \Delta_r G_c^0$	
$-587,3 + 0,218 \times T_N = -394 - 3 \times 10^{-5} \times T_N$	0,25
$T_N = \frac{193,8}{0,221} = 876,92 \text{ K}$	
13)	
Pour $T_N \leq T \leq T_M$ : $\text{SnO}_{2(s)} + \text{C}_{(M)} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(liq)} + \text{CO}_{(g)}$	0,5
Pour $T \geq T_M$ : $\text{SnO}_{2(s)} + 2\text{C}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(s)} + 2\text{CO}_{(g)}$	0,5

## Problème II : (3pts)

	Note
<p>1) A l'équilibre : <math>Q = K_T^0 = \frac{\left(\frac{P_B}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^3} = \frac{P_B \times (P^0)^2}{(x_A \times P_A^*)^3}</math> avec <math>P^0 = 1 \text{ bar}</math></p> <p><math>P = P_A + P_B</math></p> <p>Pour une solution idéale : <math>P = x_A \times P_A^* + x_B \times P_B^*</math></p> <p><math>P = x_A \times (P_A^* - P_B^*) + P_B^*</math></p> <p><math>\Rightarrow x_A = \frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}</math></p> <p><math>P_B = P - x_A \times P_A^* = P - \left(\frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}\right) \times P_A^*</math></p> <p>Soit, <math>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</math></p>	1
<p>2) La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide-vapeur :</p> <p><math>\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eb} = \frac{\Delta_{eb}H}{T \times (v^{gaz} - v^{liq})}</math></p> <p>Hypothèses :</p> <ul style="list-style-type: none"> <li><math>\Delta_{eb}H = cte</math></li> <li><math>v^{gaz} \gg v^{liq} \Rightarrow v^{gaz} - v^{liq} \approx v^{gaz}</math></li> <li>Gaz parfait : <math>v^{gaz} = \frac{R \times T}{P}</math></li> </ul> <p><math>\left(\frac{dP}{dT}\right)_{eb} = \frac{\Delta_{eb}H}{R \times T^2} \times P \Rightarrow \left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{eb}H^0}{R} \frac{dT}{T^2}</math></p> <p>En intégrant cette expression entre <math>(T_1, P_1)</math> et <math>(T_2, P_2)</math> : <math>\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{eb}H}{R} \times \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}</math></p> <p><math>\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{eb}H}{R} \times \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]</math></p> <p>Au voisinage de la température d'ébullition standard <math>T_{eb}^0</math> :</p>	0,5



$$\ln\left(\frac{P}{P^0}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}}H^0}{R} \times \left[ \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right]$$

Pour un corps pur A :  $P = P_A^*$

$$\ln\left(\frac{P_A^*}{P^0}\right) = \frac{25600}{8,314} \times \left[ \frac{1}{294} - \frac{1}{T} \right] \text{ Soit } \ln(P_A^*) = 10,473 - \frac{3079,14}{T}$$

0,5

Pour un corps pur B :  $P = P_B^*$

$$\ln\left(\frac{P_B^*}{P^0}\right) = \frac{41500}{8,314} \times \left[ \frac{1}{398} - \frac{1}{T} \right] \text{ soit } \ln(P_B^*) = 12,542 - \frac{4991,58}{T}$$

0,5

3)

A 293K

$$P_A^* = \text{Exp}\left(10,473 - \frac{3079,14}{293}\right) = 0,965 \text{ bar}$$

0,25

$$P_B^* = \text{Exp}\left(12,542 - \frac{4991,58}{293}\right) = 0,011 \text{ bar}$$

$$K_T^0 = \frac{0,011 \times (0,965 - 0,236) \times (0,965 - 0,011)^2}{(0,965 \times (0,236 - 0,011))^3} = 0,713$$

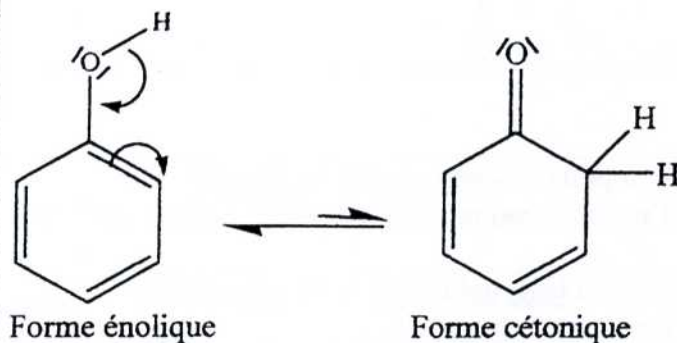
0,25



Corrigé de l'épreuve de Chimie  
Concours Physique et chimie  
**PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE :**

**Problème 1 : (6,5 points)**

I-1) L'équilibre céto-énolique du phénol :



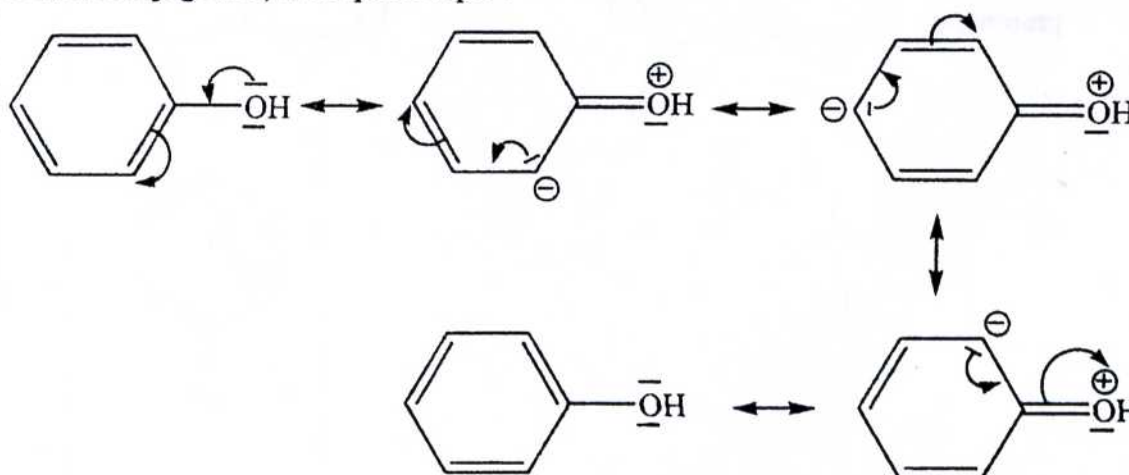
0,5 pt

L'équilibre est fortement déplacé vers la forme énolique car dans la forme cétonique le noyau perd son caractère aromatique stabilisant.

0,5 pt

I-2)

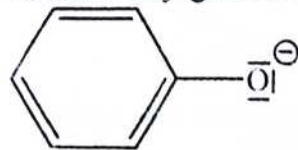
La molécule du phénol est conjuguée, d'où sa répartition électronique (électrons  $\pi$  et  $n$  engagés dans la conjugaison) n'est pas unique :



1 pt

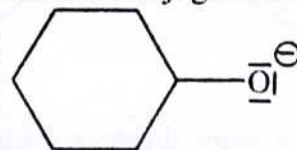
I-3)

La base conjuguée du phénol est :



Ion phénate

La base conjuguée du cyclohexanol est :



Ion cyclohexanolate

1 pt

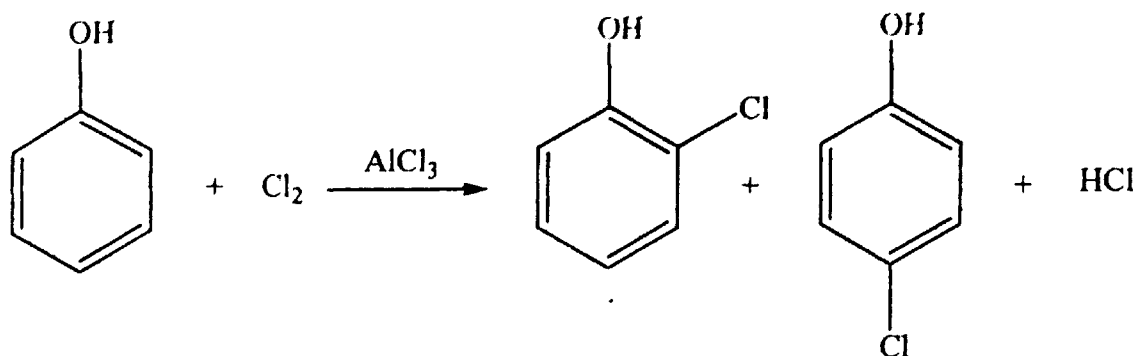
Seul l'ion phénate bénéficie de la conjugaison et il est donc plus stable (ou moins basique) que l'ion cyclohexanolate, c'est pourquoi le phénol est le plus acide.



I-4-a)

sachant que **le groupe hydroxyle (OH) est un groupe ortho - para directeur**, l'équation bilan de la monochloration du phénol serait :

0,5 pt



0,5 pt

I-4-b)

La chloration du phénol se fait par une substitution électrophile en **deux étapes** où **l'étape déterminante sur le plan cinétique** est la formation d'un carbocation conjugué (intermédiaire de Wheland)

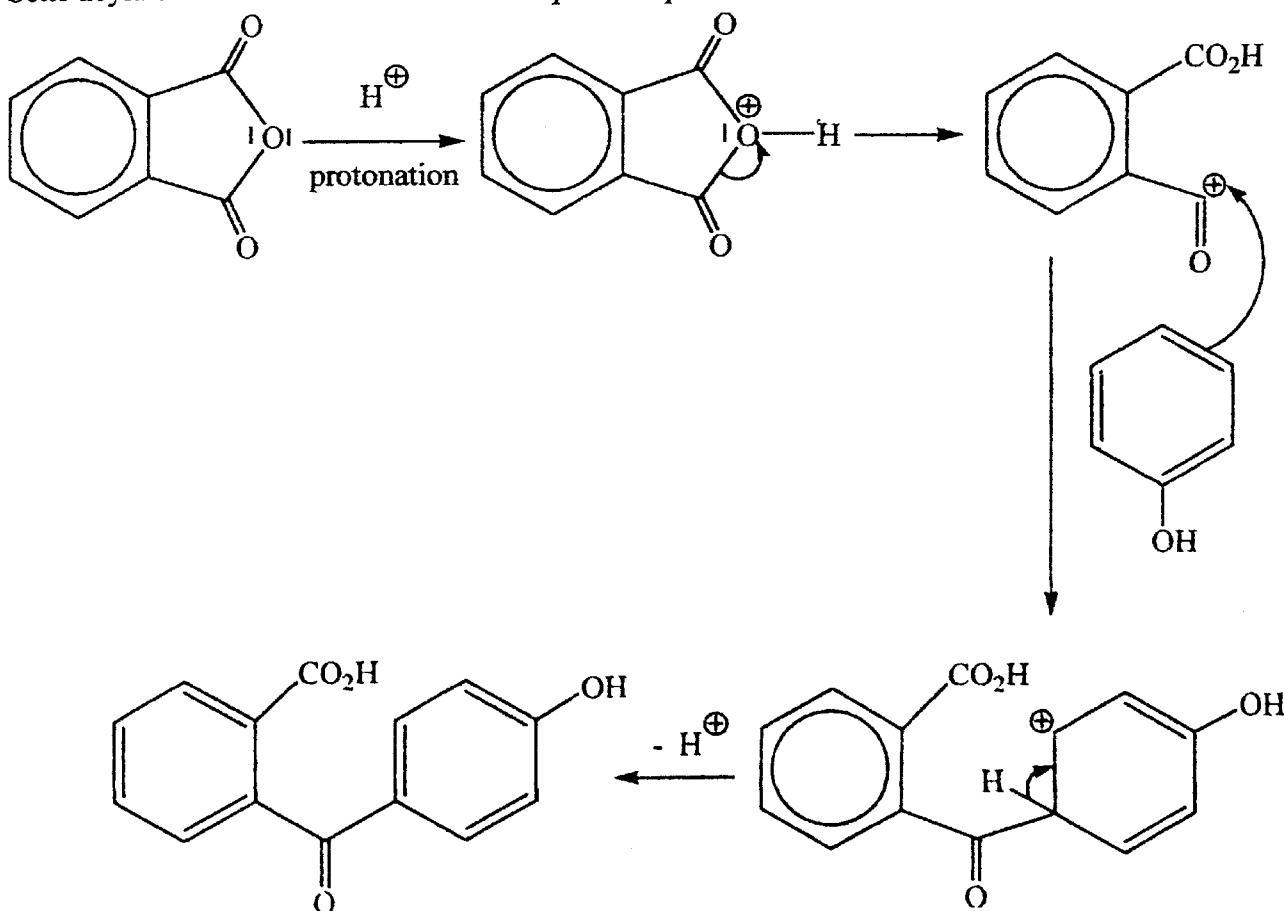
0,5 pt

Le **groupe -OH par son caractère électrodonneur** rend cet **intermédiaire de Wheland plus stable** que celui issu du benzène ce qui augmente la vitesse de la chloration.

0,5 pt

I-5)

Cette acylation est une substitution électrophile du phénol :



1 pt

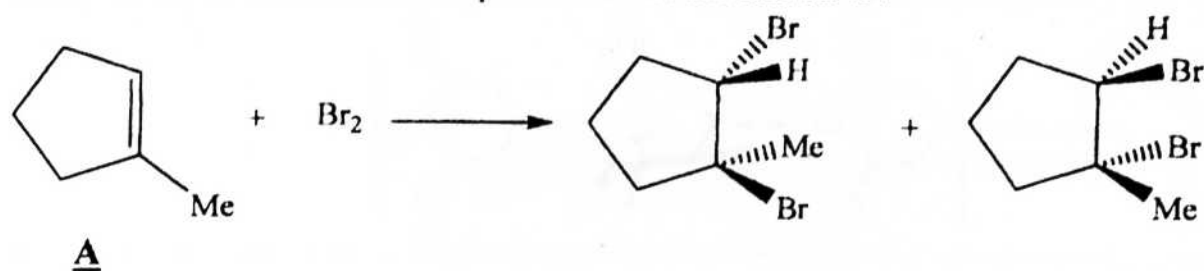
Bien que le groupe hydroxyle soit ortho-para directeur, **l'agent arylant**, dans ce cas, est **relativement volumineux** c'est pourquoi l'acylation se fait uniquement sur le sommet para (le plus dégagé).

0,5 pt

## Problème 2 : (6,5 points)

### II.1.a.

Les deux dérivés dibromés obtenue par addition du dibrome sur A :



### II.1.b.

La relation stéréochimique entre ces deux dérivés dibromés est une relation d'énantiomérisme.

**0,5 pt**

### II.1.c.

Il s'agit d'une trans addition :

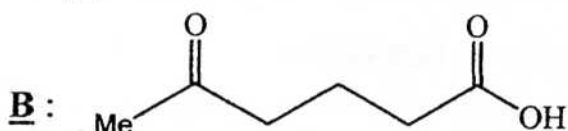
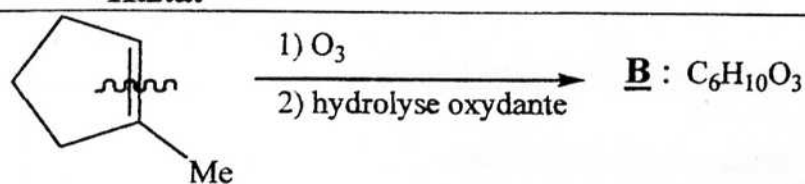
**0,5 pt**

en effet les deux atomes de brome se fixent de part et d'autre du plan initial de la double liaison.

**0,5 pt**

## II.2.

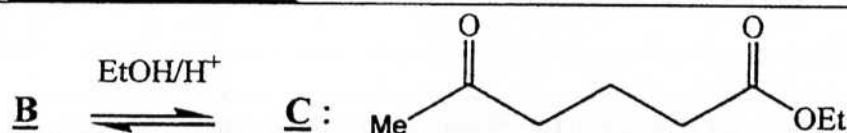
### II.2.a.



**0,5 pt**

C'est une réaction d'oxydation de l'alcène A qui se fait avec coupure de la double liaison C=C : réaction d'ozonolyse

**0.25 pt**

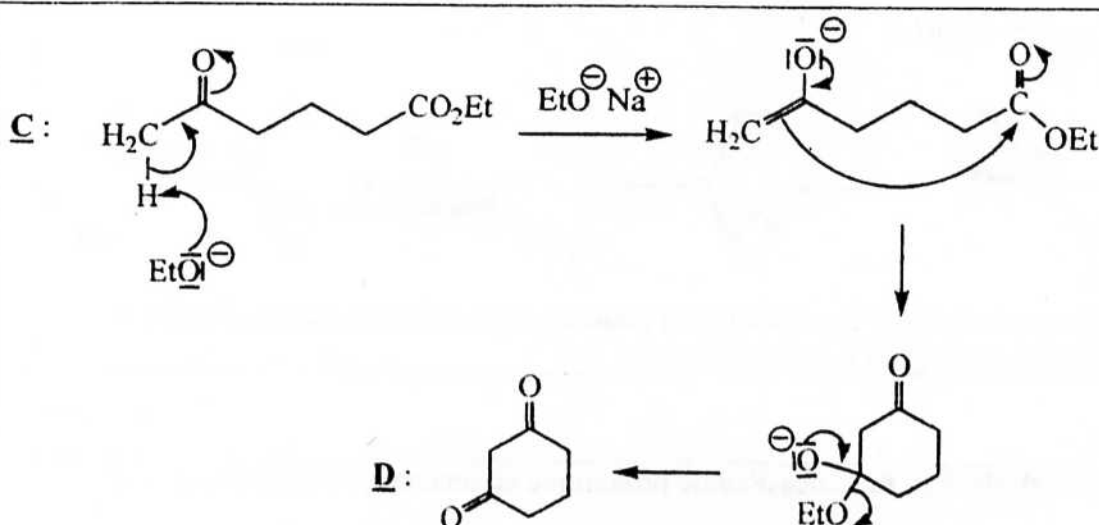


**0,5 pt**

Dans le sens **B**  $\rightarrow$  **C**, c'est une réaction d'estérification.

**0.25 pt**

### II.2.b.



**1 pt**

C'est une condensation intramoléculaire du type Claisen : Condensation de Dieckmann