



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 $a_{Sn}/2$: $a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4} = 2 \times r_{Sn}$</p> <p>La distance la plus courte entre deux atomes de Sn : $d = a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4} = 2,81 \text{ \AA}$</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 $d = a_{Sn} \times \frac{\sqrt{3}}{4}$ (site (T)).</p>	0,5
<p>4) i) Par définition, $\rho = \frac{n_{atom}(Sn) \times M_{Sn}}{N_A \times a_{Sn}^3}$</p> <p>Application numérique : $\rho = \frac{8 \times 118,7}{6,023 \times 10^{23} \times (6,491 \times 10^{-8})^3} = 5,77 \text{ g.cm}^{-3}$</p>	0,5
<p>ii) $v = \frac{M_{Sn}}{\rho}$</p> <p>Application numérique : $v = \frac{118,7}{5,77} = 20,6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$</p>	0,5
<p>iii) Par définition, $\zeta = \frac{n_{atom}(Sn) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Sn}^3}{a_{Sn}^3}$</p>	0,5

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

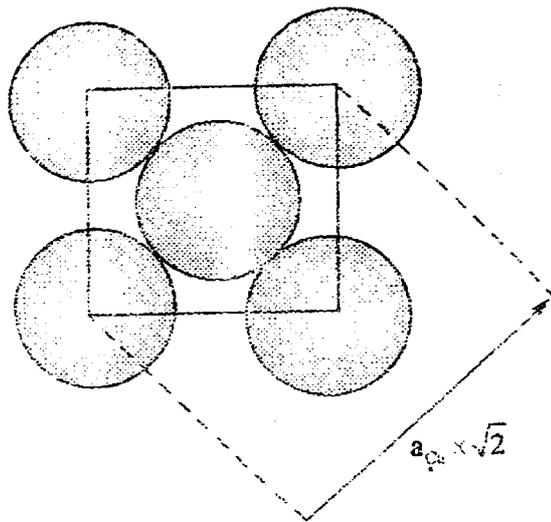
$$\text{D'où, } \zeta = \frac{n_{atom}(Sn) \times \frac{4}{3} \times \pi \times r_{Sn}^3}{\left(\frac{8 \times r_{Sn}}{\sqrt{3}}\right)^3} = \frac{n_{atom}(Sn) \times \frac{4}{3} \times \pi \times (\sqrt{3})^3}{8^3}$$

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) :

$$r_{T\alpha} = \frac{a_{Cu} \times \sqrt{3}}{4} - r_{Cu}$$

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

$$\rightarrow r_{T\alpha} = \frac{a_{Cu} \times \sqrt{3}}{4} - \frac{a_{Cu} \times \sqrt{2}}{4} = \frac{a_{Cu}}{4} \times (\sqrt{3} - \sqrt{2}) = 0,0795 \times a_{Cu}$$

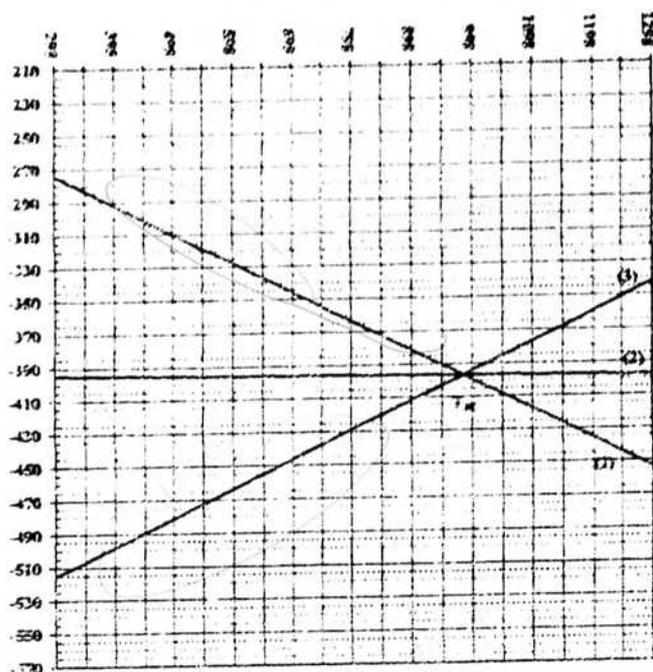
0,5

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

I-B) Diagramme d'Ellingham : (0,75 pts)

1)	0,25
${}_6C : 1s^2 2s^2 2p^2$	0,25
${}_8O : 1s^2 2s^2 2p^4$	0,25
<p>2)</p> <p>Dans le modèle de Lewis, la molécule de CO est représentée par le schéma suivant :</p> $\ominus \quad \oplus$ $ C \equiv O $ <p>On peut aussi écrire une formule de Lewis apolaire :</p> $\boxed{ C = \ddot{O} }$	0,25
<p>La structure de Lewis de CO_2 :</p> $\langle \ddot{O} = C = \ddot{O} \rangle$	0,25
<p>3) CO_2 de type $AX_2 \rightarrow$ linéaire</p>	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 : $\Delta_r G_1^0 = \Delta_r G_2^0$

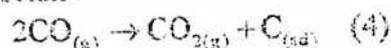
$$-221 - 0,179 \times T_M = -394 - 3 \times 10^{-3} \times T_M$$

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

0.5

8)

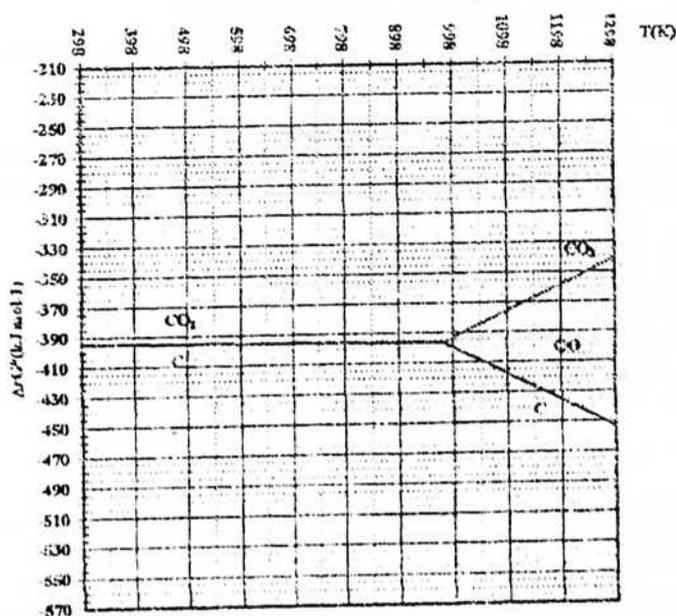
Pour $T < 983 \text{ K}$, on remarque que CO a des domaines de stabilité disjoints cela signifie qu'il n'est pas stable. Il se dismute selon :



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

0.5

9)



0,75

12)	D'après le diagramme à T_N : $\Delta_r G_C^0 = \Delta_r G_2^0$ $-587,8 + 0,218 \times T_N = -394 - 3 \times 10^{-5} \times T_N$ $T_N = \frac{193,8}{0,221} = 876,92K$	0,25
13)	Pour $T_N \leq T \leq T_M$: $\text{SnO}_{2(s)} + \text{C}_{(s)} \rightleftharpoons \text{Sn}_{(liq)} + \text{CO}_{(g)}$	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 : $Q = K_T^0 = \frac{\left(\frac{P_B}{P^0}\right)}{\left(\frac{P_A}{P^0}\right)^3} = \frac{P_B \times (P^0)^2}{(x_A \times P_A^*)^3}$ avec $P^0 = 1 \text{ bar}$</p> <p>$P = P_A + P_B$</p> <p>Pour une solution idéale : $P = x_A \times P_A^* + x_B \times P_B^*$ $P = x_A \times (P_A^* - P_B^*) + P_B^*$</p> <p>$\Rightarrow x_A = \frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}$</p> <p>$P_B = P - x_A \times P_A^* = P - \left(\frac{P - P_B^*}{P_A^* - P_B^*}\right) \times P_A^*$</p> <p>Soit, $K_T^0 = \frac{P_B^* \times (P_A^* - P) \times (P_A^* - P_B^*)^2}{(P_A^* \times (P - P_B^*))^3} \times (P^0)^2$</p>	1
<p>2) La relation de Clapeyron appliquée à l'équilibre liquide-vapeur :</p> $\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cb} = \frac{\Delta_{cb}H}{T \times (v^{gaz} - v^{liq})}$ <p>Hypothèses :</p> <ul style="list-style-type: none"> $\Delta_{cb}H = \text{cte}$ $v^{gaz} \gg v^{liq} \Rightarrow v^{gaz} - v^{liq} \approx v^{gaz}$ Gaz parfait : $v^{gaz} = \frac{R \times T}{P}$ <p>$\left(\frac{dP}{dT}\right)_{cb} = \frac{\Delta_{cb}H}{R \times T^2} \times P \Rightarrow \left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{cb}H^0}{R} \frac{dT}{T^2}$</p> <p>En intégrant cette expression entre (T_1, P_1) et (T_2, P_2) : $\int_{P_1}^{P_2} \left(\frac{dP}{P}\right) = \frac{\Delta_{cb}H}{R} \times \int_{T_1}^{T_2} \frac{dT}{T^2}$</p> $\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = \frac{\Delta_{cb}H}{R} \times \left[\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2}\right]$ <p>Au voisinage de la température d'ébullition standard T_{cb}^0 :</p>	0,5

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

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

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

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

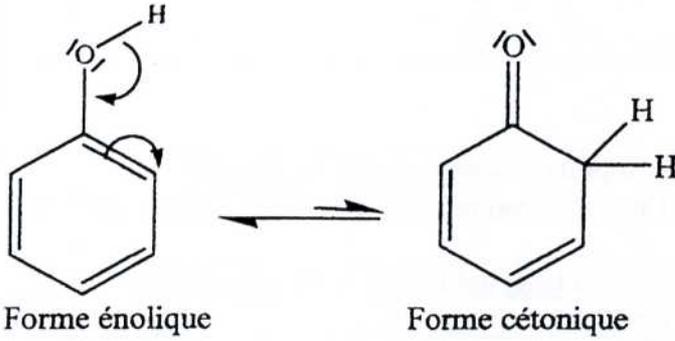
0,25



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 :



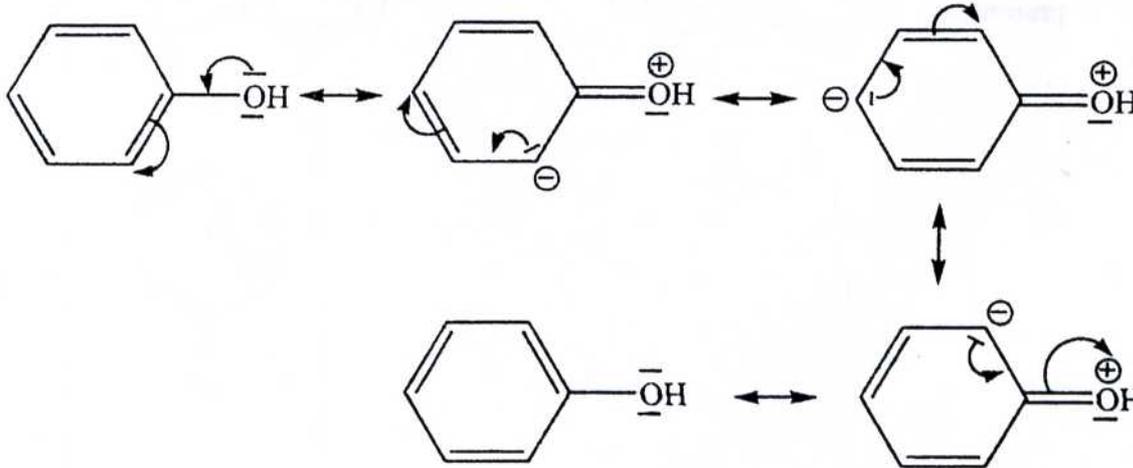
0,5 pt

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)

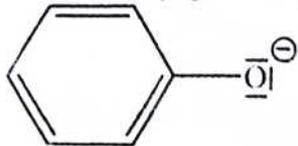
La molécule du phénol est conjuguée, d'où sa répartition électronique (électrons π et n engagés dans la conjugaison) n'est pas unique :



1 pt

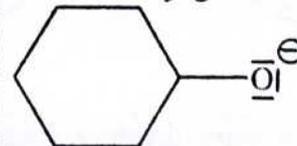
I-3)

La base conjuguée du phénol est :



Ion phénate

La base conjuguée du cyclohexanol est :



Ion cyclohexanolate

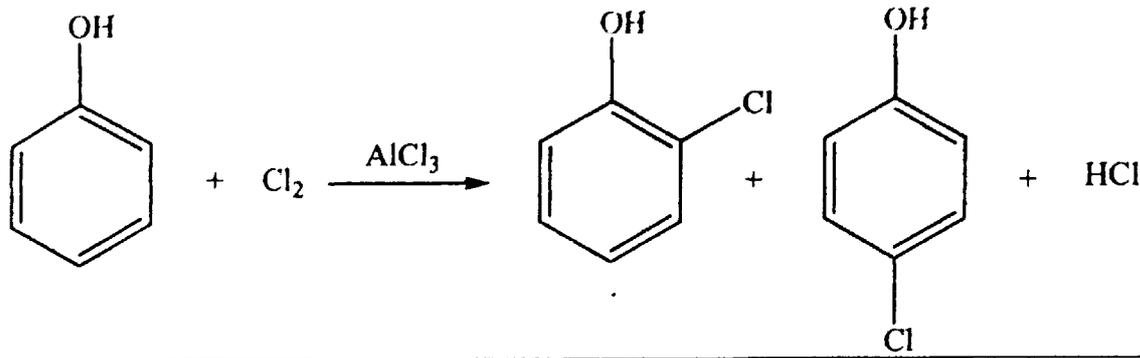
1 pt

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)

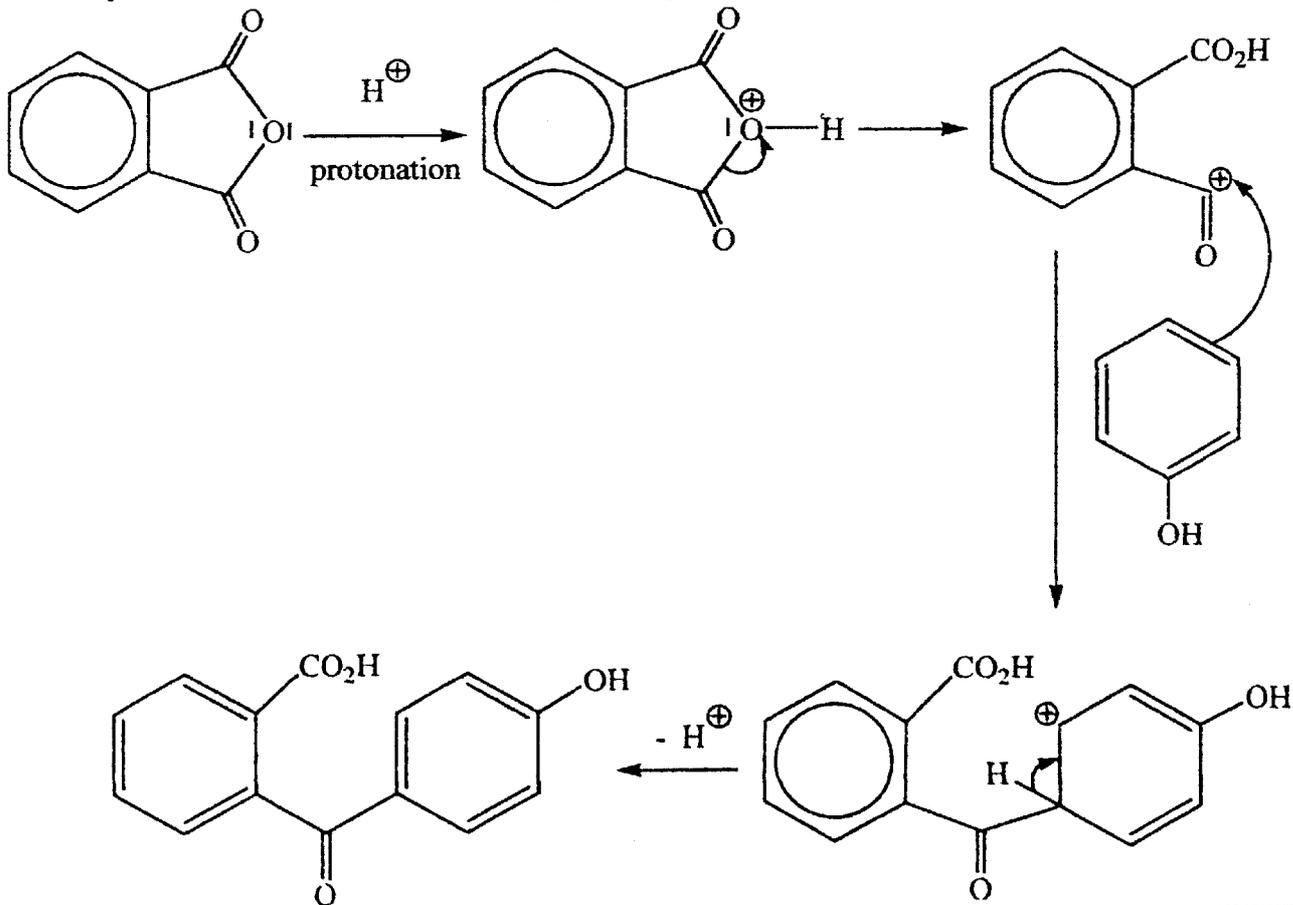
0,5 pt

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

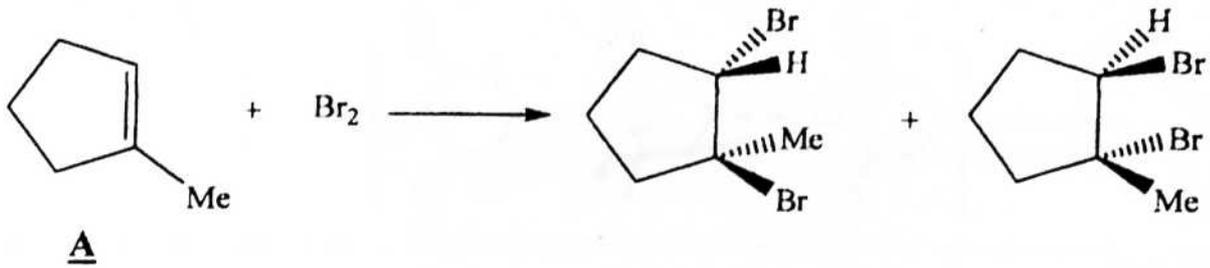
Bien que le groupe hydroxyle soit ortho-para directeur, **l'agent arylant**, dans ce cas, est **relativement volumineux** c'est pourquoi l'acylation se fait uniquement sur le sommet para (le plus dégagé).

0,5 pt

Problème 2 : (6,5 points)

II.1.a.

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



1 pt

II.1.b.

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

0,5 pt

II.1.c.:

Il s'agit d'une **trans addition** :

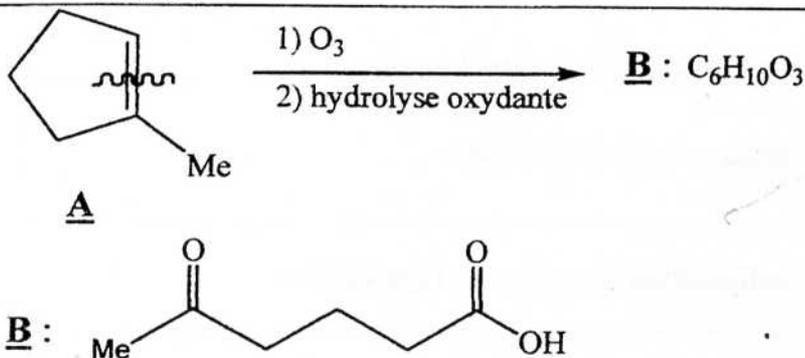
0,5 pt

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.

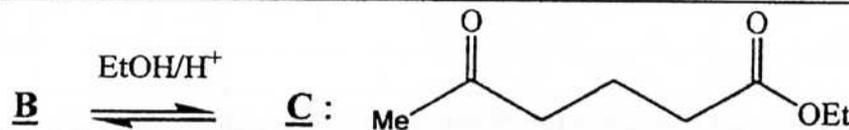
II.2.a.



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

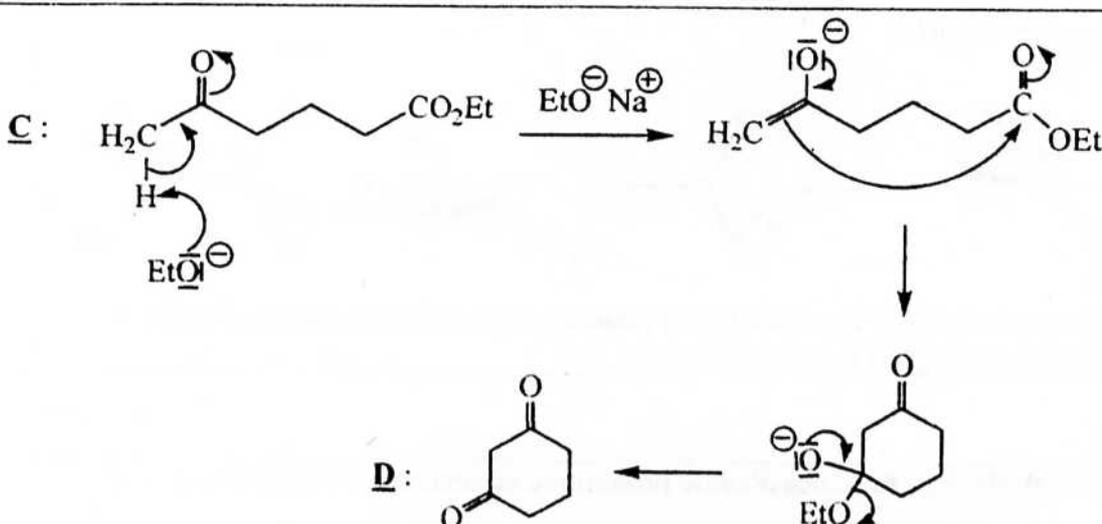


0,5 pt

Dans le sens **B → 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