



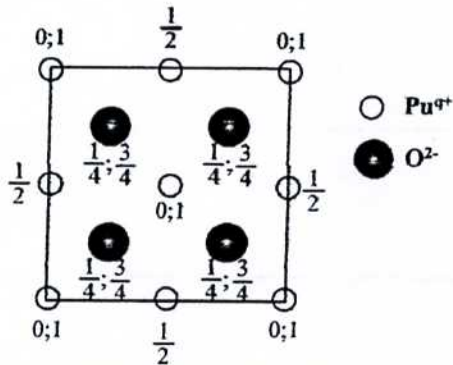
Correction de l'épreuve de chimie Concours PC

PARTIE A : Chimie inorganique



Problème I : (6,5 pts)

1)



0,5

2)

$$n_{\text{ion}}(\text{Pu}^{4+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$$

$$n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) = 8.$$

$$n_{\text{gr}} = 4(\text{PuO}_2)$$

0,5

3) le groupement formulaire est : PuO_2

$$x = 1 \text{ et } y = 2.$$

0,5

La neutralité électrique s'écrit:

$$x \times q^+ = y \times |p^-|$$

$$1 \times q^+ = 2 \times |-2|$$

0,5

D'où $q = 4$.

4) Cette structure est de type CaF_2 (fluorine).

0,5

5) La coordinence de Pu^{4+} est 8.

Car chaque ion Pu^{4+} est entouré par huit ions O^{2-} proches voisins, situés aux sommets d'un cube.

Justification

0,5

La coordinence de O^{2-} est 4.

Car chaque ion O^{2-} est entouré par quatre ions Pu^{4+} proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre.

Justification

0,5

6-a) La distance Pu-O la plus courte est celle qui est entre le sommet du cube et le centre du site tétraédrique.

$$d_{\text{Pu-O}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$$

0,5

Application numérique :

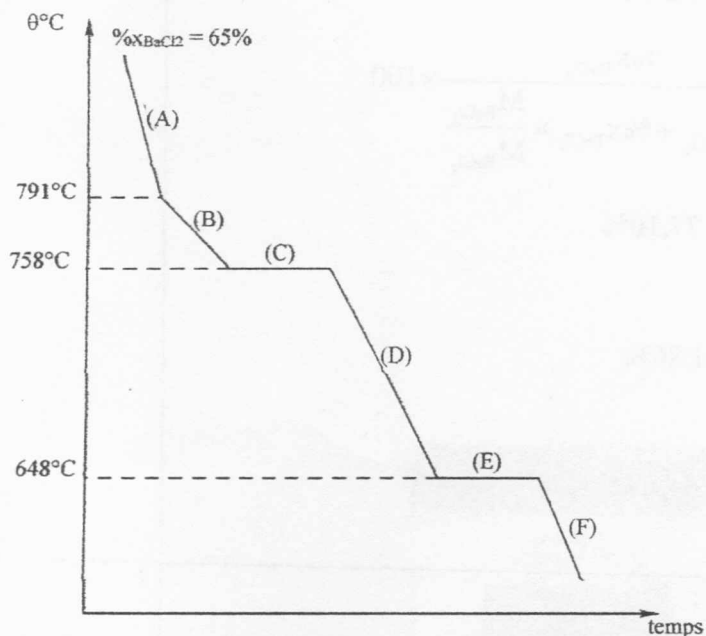
$$d_{\text{Pu-O}} = \frac{5,20 \times \sqrt{3}}{4} = 2,25 \text{ \AA}$$

6-b) $d_{\text{Pu-O}} = r_{\text{Pu}^{4+}} + r_{\text{O}^{2-}}$ $r_{\text{Pu}^{4+}} = d_{\text{Pu-O}} - r_{\text{O}^{2-}}$		0,5
Application numérique : $r_{\text{Pu}^{4+}} = 2,25 - 1,32 = 0,93 \text{ \AA}$		
6-c) La masse volumique : $\rho = \frac{n_{\text{ion}}(\text{Pu}^{4+}) \times M_{\text{Pu}} + n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) \times M_{\text{O}}}{N_A \times a^3} = \frac{n_{\text{gf}} \times M_{\text{PuO}_2}}{N_A \times a^3}$	Expression	0,5
Application numérique : $\rho = \frac{4 \times 276,06}{6,023 \times 10^{23} \times (5,20 \times 10^{-8})^3} = 13,04 \text{ g.cm}^{-3}$	Calcul	0,5
6-d) La compacité : $\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{n_{\text{ion}}(\text{Pu}^{4+}) \times r_{\text{Pu}^{4+}}^3 + n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) \times r_{\text{O}^{2-}}^3}{a^3} \right)$	Expression	0,5
Application numérique : $\zeta = \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{4 \times (0,93)^3 + 8 \times (1,32)^3}{(5,20)^3} \right) = 0,64$	Calcul	0,5

Problème II : (7 pts)

1) Le point E : point eutectique. Le point P : point péritectique. Le point F : solubilité maximale de PuCl_3 dans BaCl_2 .		0,5
2) Recherche de la formule d'un composé défini : $(\text{PuCl}_3)_u(\text{BaCl}_2)_v$ $x_{\text{BaCl}_2} = \frac{v}{u+v}$ $(u+v) \times x_{\text{BaCl}_2} = v$ $\frac{u}{v} = \frac{1-x_{\text{BaCl}_2}}{x_{\text{BaCl}_2}} = \frac{1-0,67}{0,67} \approx 0,5 = \frac{1}{2}$ $u=1 \text{ et } v=2$		0,5
D'où la formule Ba_2PuCl_7 .		
3) fusion non congruente.		0,5
4) Domaine I : Liquide Domaine II : $\text{PuCl}_3(\text{sd})$ + liquide Domaine III : S_β : solution solide de PuCl_3 dans BaCl_2 . Domaine IV : $\text{Ba}_2\text{PuCl}_7(\text{sd})$ + S_β .		1
5-a) $\%X_{\text{BaCl}_2} = \frac{n_{\text{BaCl}_2}}{n_{\text{BaCl}_2} + n_{\text{PuCl}_3}} \times 100$		0,5
$\%X_{\text{BaCl}_2} = \frac{6,5 \times 10^{-3}}{6,5 \times 10^{-3} + 3,5 \times 10^{-3}} \times 100 = 65\%$		

5-b) i) et ii)



i) 0,5

ii) 0,5

iii)

(A) : refroidissement du liquide.

(B) : précipitation de S_{β} à partir du liquide et refroidissement du mélange.

(C) : précipitation de Ba_2PuCl_7 à partir de liquide (P) et S_{β} .

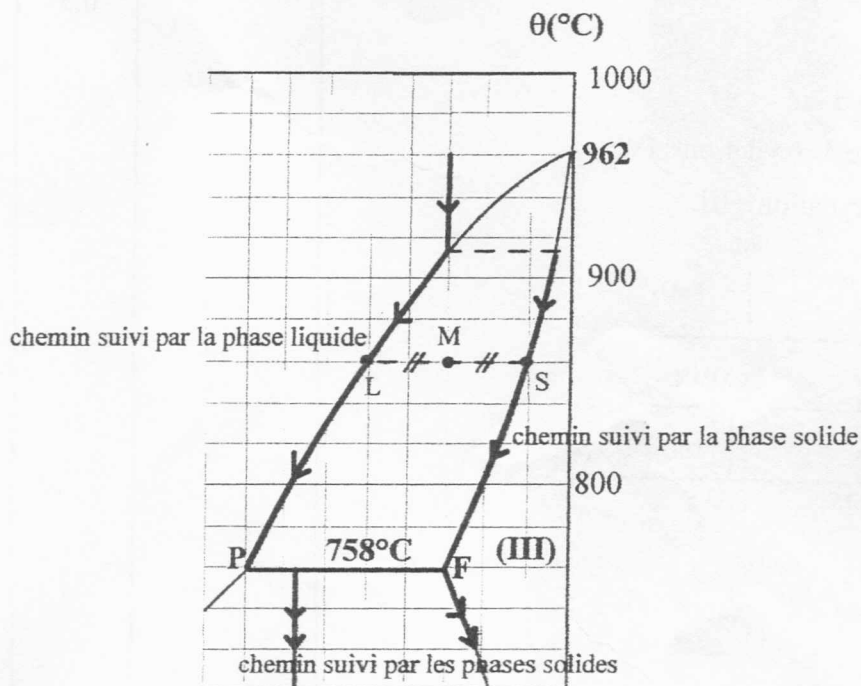
(D) : précipitation de Ba_2PuCl_7 à partir du liquide et refroidissement du mélange.

(E) : coprécipitation des solides $PuCl_3$ et Ba_2PuCl_7 à partir du liquide.

(F) : refroidissement des solides.

0,5

6-a)



1

6-b) D'après le diagramme :

LM : représente la quantité de matière de la phase solide.

MS : représente la quantité de matière de la phase liquide.

Nous remarquons que distance LM sera égale à MS à une température égale à

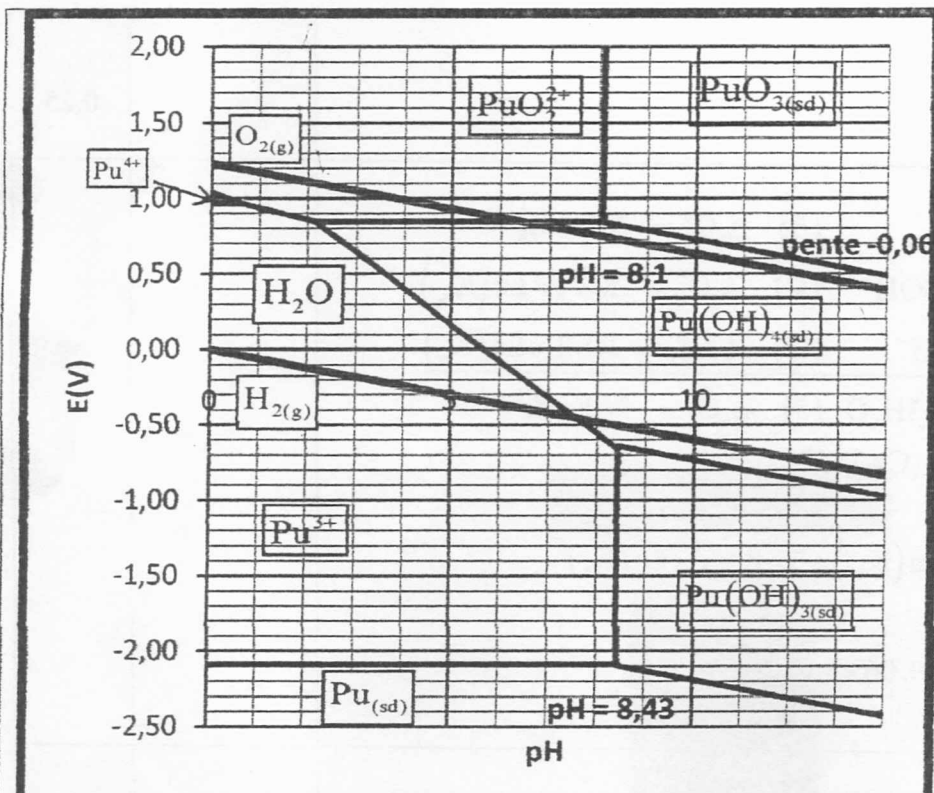
$860^{\circ}C$. Cela revient à $n^L = n^{Sd}$.

0,5

<p>6-c)</p> $\%W_{BaCl_2} = \frac{m_{BaCl_2}}{m_{PuCl_3} + m_{BaCl_2}} \times 100 = \frac{\%X_{BaCl_2}}{\%X_{BaCl_2} + \%X_{PuCl_3} \times \frac{M_{PuCl_3}}{M_{BaCl_2}}} \times 100$ $\%(W_{BaCl_2})_M = \frac{85}{85 + 15 \times \frac{350,56}{208,33}} \times 100 = 77,10\%$ $\%(W_{BaCl_2})_S = \frac{95}{95 + 5 \times \frac{350,56}{208,33}} \times 100 = 91,86\%$ $\%(W_{BaCl_2})_L = \frac{75}{75 + 25 \times \frac{350,56}{208,33}} \times 100 = 64,07\%$ <p>D'après la règle des segments inverses :</p> $\left\{ \begin{array}{l} \frac{m^L}{m^S} = \frac{MS}{LM} = \frac{(\%W_{BaCl_2})_S - (\%W_{BaCl_2})_M}{(\%W_{BaCl_2})_M - (\%W_{BaCl_2})_L} = \frac{91,86 - 77,10}{77,10 - 64,07} = 1,13 \\ m^L + m^S = 10 \text{ g} \end{array} \right.$ <p>La résolution de ce système donne :</p> <p>$m^L = 4,70 \text{ g}$ $m^S = 5,30 \text{ g}$</p>		0,5
		0,5

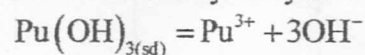
Problème III :(6,5 pts)

<p>1) On peut placer les espèces : PuO_3 et PuO_2^{2+} ont même nombre d'oxydation +VI. Pu^{4+} et $Pu(OH)_{4(sd)}$ ont même nombre d'oxydation +IV. $Pu(OH)_3$ et Pu^{3+} ont même nombre d'oxydation +III.</p> <p style="text-align: center;"> </p>		0,5
----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	--	-----



0,5

2-a) D'après le diagramme à pH = 8,43, il y a une frontière verticale qui sépare un métal d'un hydroxyde :



$$K_{s_1} = [\text{OH}^-]^3 \times [\text{Pu}^{3+}]$$

$$-\log_{10}(K_{s_1}) = -\log_{10}([\text{OH}^-]^3) - \log_{10}([\text{Pu}^{3+}])$$

$$\text{p}K_{s_1} = -\log_{10}\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]}\right)^3 - \log_{10}([\text{Pu}^{3+}])$$

$$\text{p}K_{s_1} = 3 \times (\text{p}K_e - \text{pH}) - \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$K_{s_1} = 10^{-\text{p}K_{s_1}}$$

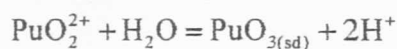
0,5

Application numérique :

$$\text{p}K_{s_1} = 3 \times (14 - 8,43) - \log_{10}(10^{-3}) = 19,71$$

$$K_{s_1} = 10^{-19,71}$$

2-b) D'après le diagramme à pH = 8,1, il y a une frontière verticale qui sépare un acide d'une base :



$$K_T^0 = \frac{[\text{H}^+]^2}{[\text{PuO}_2^{2+}]}$$

$$-\log_{10}(K_T^0) = -\log_{10}([\text{H}^+]^2) + \log_{10}([\text{PuO}_2^{2+}])$$

$$\text{p}K_T^0 = 2 \times \text{pH} + \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

$$K_T^0 = 10^{-\text{p}K_T^0}$$

0,25

Application numérique : $pK_T^0 = 2 \times 8,1 + \log_{10}(10^{-3}) = 13,2$ $K_T^0 = 10^{-13,2}$		0,25
3) $\text{Pu}^{3+} + 3 e^- = \text{Pu}_{(sd)} \quad (6) \quad \Delta_r G_6^0 = -3 \times F \times E_6^0$ $\text{Pu}(\text{OH})_{3(sd)} = \text{Pu}^{3+} + 3\text{OH}^- \quad (C) \quad \Delta_r G_C^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_{s_1})$ $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^+ + \text{OH}^- \quad (D) \quad \Delta_r G_D^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_e)$ <hr/> $\text{Pu}(\text{OH})_{3(sd)} + 3\text{H}^+ + 3 e^- = \text{Pu}_{(sd)} + 3\text{H}_2\text{O} \quad (5) \quad \Delta_r G_5^0 = -3 \times F \times E_5^0$ <p>Nous remarquons que : (5) = (6) + (C) - 3 × (D)</p> $\Delta_r G_5^0 = \Delta_r G_6^0 + \Delta_r G_C^0 - 3 \times \Delta_r G_D^0$ $-3 \times F \times E_5^0 = -3 \times F \times E_6^0 - R \times T \times \text{Ln}(K_{s_1}) + 3 \times R \times T \times \text{Ln}(K_e)$ $E_5^0 = E_6^0 + \frac{R \times T}{F} \times \text{Ln} \left(\frac{K_{s_1}^{\frac{1}{3}}}{K_e} \right) = E_6^0 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{K_{s_1}^{\frac{1}{3}}}{K_e} \right)$		1
Application numérique : $E_5^0 = -2,031 + 0,06 \times \log_{10} \left(\frac{(10^{-19,71})^{\frac{1}{3}}}{10^{-14}} \right) = -1,59 \text{ V}$		0,5
4) Diagramme de stabilité de l'eau (voir diagramme annexe II)		0,5
5-a)		
Pour pH < 8,1 : l'oxydant le plus fort est PuO_2^{2+}		0,5
Pour pH > 8,1 : l'oxydant le plus fort est $\text{PuO}_{3(sd)}$		
5-b) le réducteur le plus fort est $\text{Pu}_{(sd)}$		0,5
6-a) le lac est bien aéré (présence d'oxygène dissous), le plutonium se trouve sous forme $\text{Pu}(\text{OH})_{4(sd)}$.		0,5
6-b) le plutonium métallique réagit avec l'eau.		0,5
6-c) si le lac est anaérobie et acide, le plutonium risque de se trouver sous forme de Pu^{3+} en solution.		0,5

PARTIE B: CHIMIE ORGANIQUE

Problème I : Effets électroniques et acido-basicité (8,5pts)

I.1) les composés A₁ sont tous des bases de Lewis. Chacun d'eux porte un doublet non liant sur l'atome d'oxygène.

0,25x2

I.2) Lorsque le pK_a augmente, la basicité augmente.

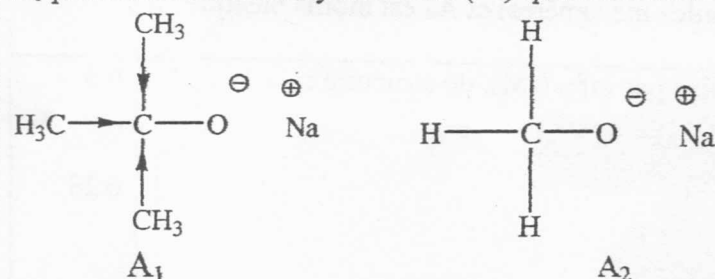
Or $pK_a(A_1) > pK_a(A_2) > pK_a(A_3) \rightarrow A_1$ est plus basique que A_2 et A_2 est plus basique que A_3 .

0,25x2

L'effet +I ou +M renforce la basicité alors que l'effet -M ou -I atténue la basicité.

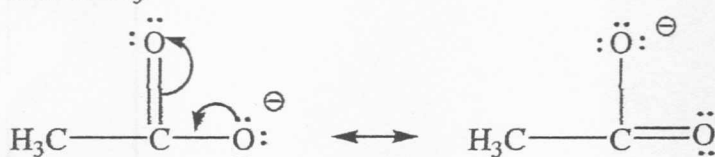
0,5

A_1 possède trois méthyles à effet (+I) qui renforcent la basicité. A_1 est plus basique que A_2 .



0,5

Contrairement à A_1 et A_2 , le doublet responsable du caractère basique dans l'ion acétate, est délocalisé. Ceci conduit à une dilution de charge qui atténue le caractère basique de l'ion acétate A_3 .

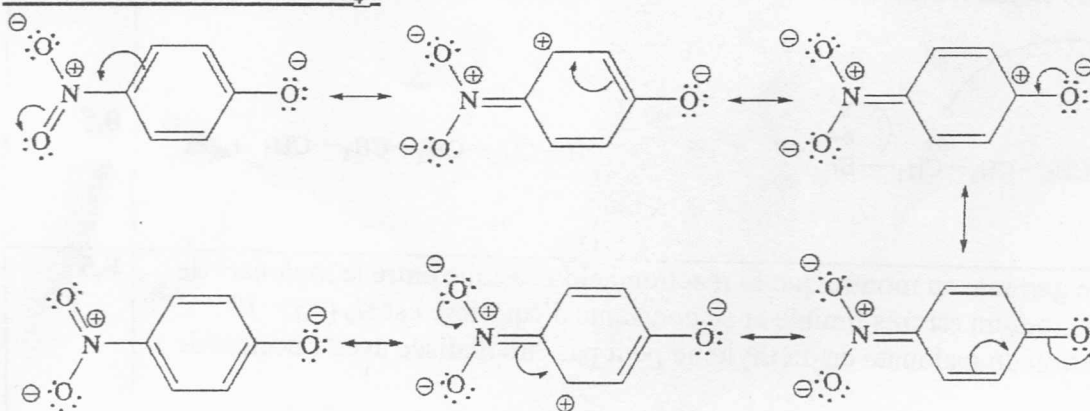


0,5

I.3. A_4 (12 électrons délocalisés) et A_6 (8 électrons délocalisés) sont conjuguées.

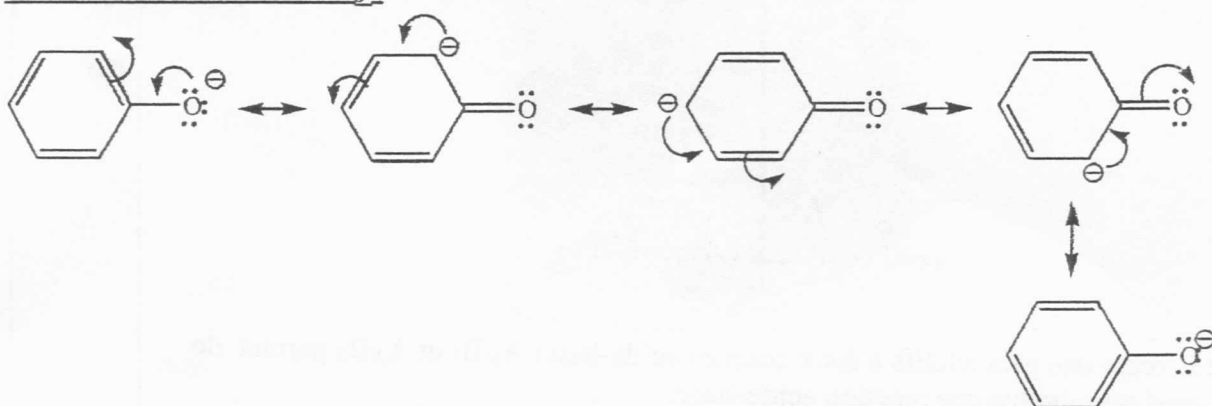
0,25

Formules mésomères de A_4 :



0,75

Formules mésomères de A_6 :

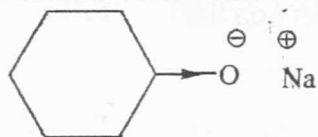


0,75

I.4. Lorsque le pK_a augmente la basicité augmente donc A_5 est plus basique que A_6 plus basique que A_4 . En effet, $pK_a(A_5) > pK_a(A_6) > pK_a(A_4)$.

0,25x2

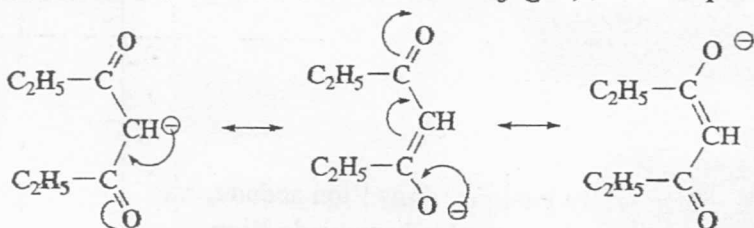
Dans A₅, Le doublet d'électrons est localisé sur l'oxygène et l'effet +I du groupe cyclohexyle renforce la basicité.



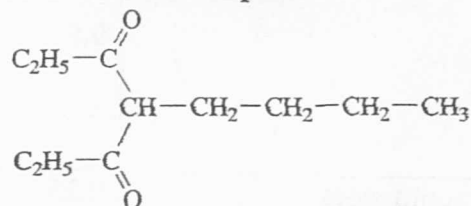
La délocalisation du doublet responsable du caractère basique dans A₄ et A₆ entraîne une dilution de charge donc une diminution de la basicité.

Dans A₄, il y a plus de délocalisation (plus de formules mésomères) et A₄ est moins basique que A₆, moins basique que A₅. (voir L3.)

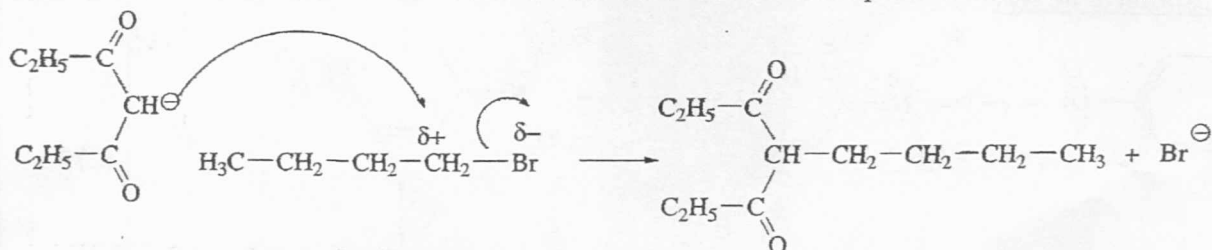
I.5.1. Le dérivé I est un carbanion conjugué, stabilisé par effet (-M), de structure :



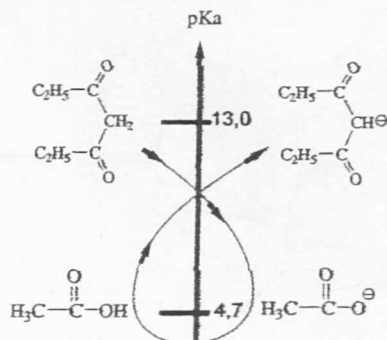
Structure du composé Y :



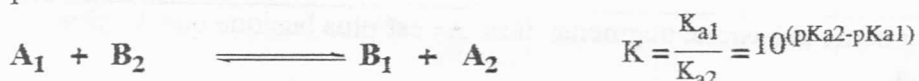
I.5.2. Le mécanisme de formation de Y est une substitution nucléophile bimoléculaire S_N2.



I.5.3. Avec la règle de gamma, on montre que la réaction acido basique entre le malonate de diéthyle et l'acétate de sodium est très limitée et sa constante d'équilibre est $K_0(T) = 10^{-(13-4,7)} = 10^{-8,3}$. La déprotonation du malonate de diéthyle ne peut pas être réalisée avec l'acétate de sodium.



Remarque : L'ordre des pKa relatifs à deux couples acide-bases A₁/B₁ et A₂/B₂ permet de prévoir dans quel sens évolue une réaction acide-base.

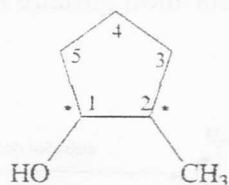


Où K est la constante d'équilibre de la réaction.

Problème II : Stéréochimie et mécanismes réactionnels (6.5pts)

Partie I :

II.1. A :



0,25

2-Méthylcyclopentan-1-ol ou simplement 2-Méthylcyclopentanol

II.2. C₁ et C₂ sont deux carbones asymétriques portant chacun quatre substituants différents.

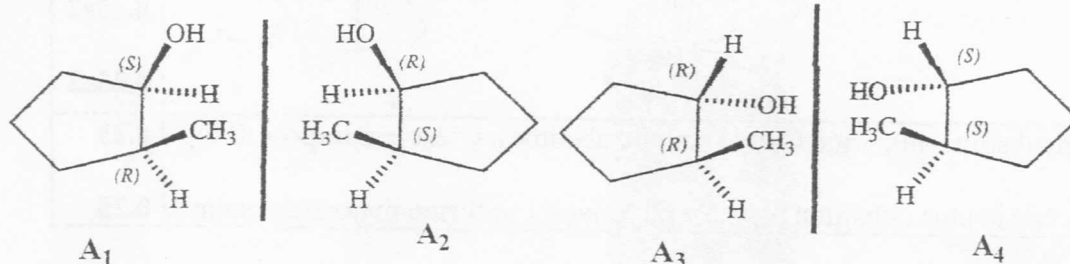
0.25

L'alcool A possède 2 C* $\rightarrow 2^n = 2^2 = 4$ stéréoisomères possibles.

0.25

II.3. A₁, A₂, A₃ et A₄ : 4 stéréoisomères

0.25



+

0.25

+

0.25

+

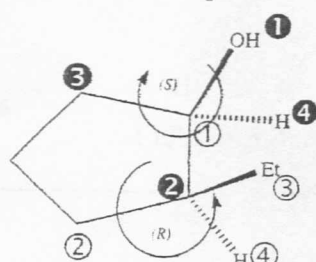
0.25

Classement séquentiel:

0.25x 2

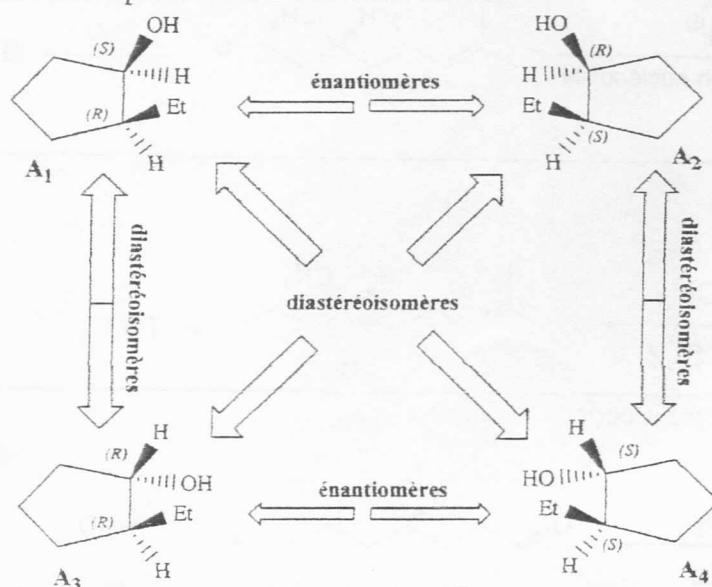
*C₁: OH > *C₂ > C₅ > H

*C₂: *C₁ > C₃ > CH₃ > H



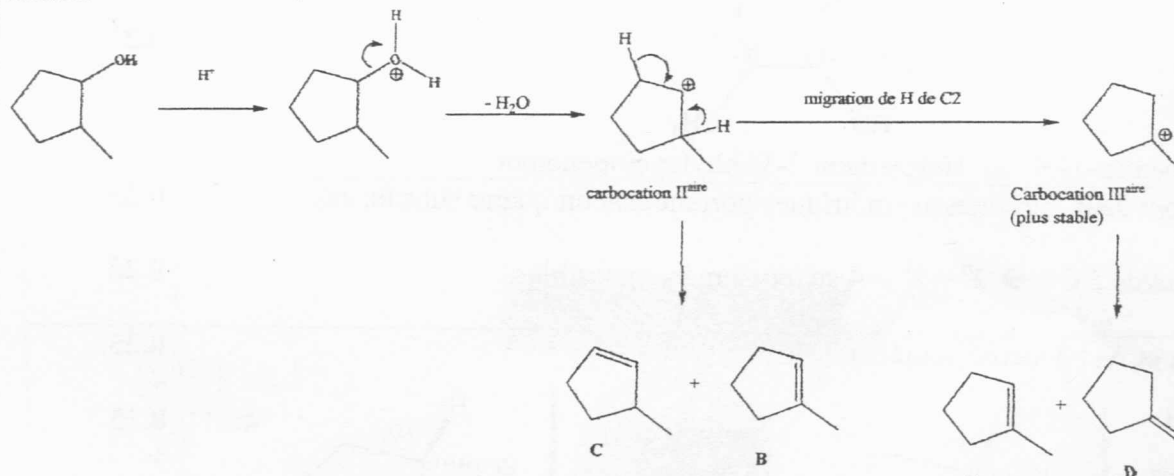
0.5

II.4. Relation stéréochimique entre les 4 stéréoisomères :

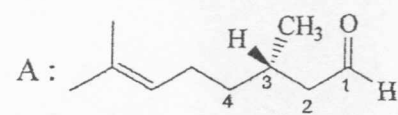
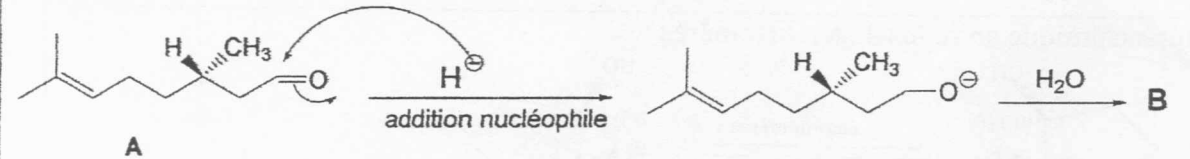
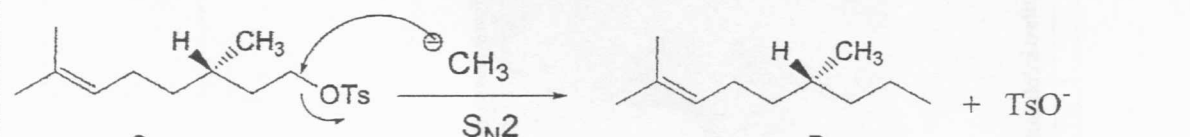
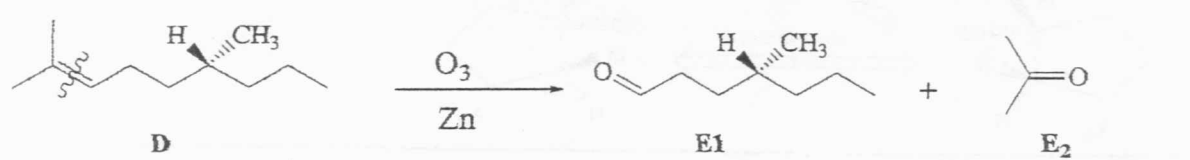


1

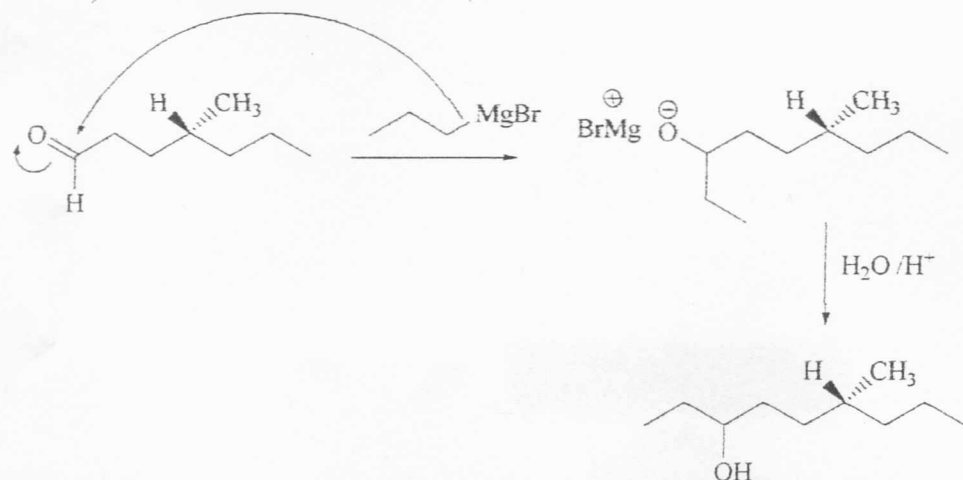
Partie II :

<p>II.5.1. C'est un mécanisme d'élimination E₁ en deux étapes passant par un carbocation secondaire qui peut par transposition donner un carbocation tertiaire relativement plus stable.</p>	<p>0.25</p>
	<p>2 x 0.5</p> <p>0.25x2</p> <p>0.25x2</p>
<p>II.5.2. L'alcène B est trisubstitué alors que C et D sont bisubstitués. C'est le composé B qui est majoritaire. Règle de Zaitsev : L'alcène le plus substitué (donc le plus stable) se forme majoritairement.</p>	<p>0.25</p> <p>0.25</p>

Problème III : A propos de la réactivité générale en chimie organique (5pts)

<p>III.1.</p> <p>A :</p>  <p>Le C₃ est un carbone asymétrique de configuration S. En effet : C₂ > C₄ > CH₃ > H</p>	<p>0.25x2</p>
<p>III.2. LiAlH₄ réduit l'aldéhyde A en alcool primaire B.</p> 	<p>0.25</p> <p>0.25x2</p>
<p>III.3. C'est un mécanisme S_N2.</p> 	<p>0.5</p>
<p>III.4. L'équation-bilan de l'ozonolyse s'écrit :</p> 	<p>0.25x2</p>

III.5.1) Le mécanisme de formation de F est :



0.25
+
0.25

III.5.2) L'addition conduit à deux diastéréoisomères F1 et F2.



0.25x2

0.5

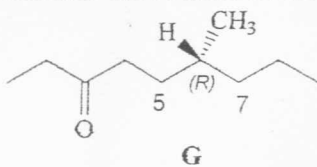
F₁ (3S,6R) et F₂ (3R,6R) sont des diastéréoisomères.

III.6.1. CrO₃, KMnO₄ ou K₂Cr₂O₇ peuvent oxyder F en G.

0.25

III.6.2. On obtient un seul énantiomère de G : G est chiral.

0.5



C6 : C5 > C7 > CH₃ > H

0.5