



Concours Physique et Chimie
Epreuve de Chimie

Date : Mardi 8 Juin 2004 Heure : 8 H Durée : 3 Heures Nbre pages : 3

Barème : / 20 Partie A : 12 points Partie B : 8 points

L'usage d'une calculatrice non programmable est autorisé. Tout autre document est interdit.

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses au moins en quelques lignes.

Les parties **A** et **B** doivent être traitées sur deux copies séparées.

PARTIE A

PROBLÈME I

A. On considère l'oxyde de manganèse MnO.

- A.1) Préciser les différents type de structure dans lesquelles pourrait cristalliser cet oxyde.
- A.2) Quelle est la structure réelle de MnO ?
- A.3) Donner les coordonnées réduites des ions O^{2-} et Mn^{2+} .
- A.4) Calculer le paramètre de la maille en supposant la tangence anion-cation.
- A.5) Déterminer la masse volumique de cet oxyde.

B. On considère à présent un autre oxyde de manganèse non stoechiométrique tel que le rapport

(nombre d'atome d'oxygène)/(nombre d'atome de manganèse) soit supérieur à 1. Cet oxyde cristallise dans la même structure que MnO et sa masse volumique est égale à $\rho = 4,927 \text{ g.cm}^{-3}$. Le paramètre de la maille a été déterminé par diffraction d'un rayonnement X de longueur d'onde $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$. On trouve une réflexion du premier ordre sur les plans (002) pour un angle d'incidence $\theta = 20,32^\circ$.

- B.1) Calculer le paramètre de la maille de cet oxyde.
- B.2) Quelle est la formule de cet oxyde ?
- B.3) Quel est le pourcentage massique en manganèse ?

Données:

Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : Mn = 54,9; O = 16.

Nombre d'avogadro: $N_A = 6,02 \cdot 10^{23}$.

Les rayons ioniques sont: $r(\text{Mn}^{2+}) = 0,80 \text{ \AA}$; $r(\text{O}^{2-}) = 1,42 \text{ \AA}$.

PROBLÈME II

On considère les entités du silicium suivantes: $\text{SiO}_2(\text{sd})$; $\text{Si}(\text{sd})$ et $\text{SiO}(\text{sd})$.

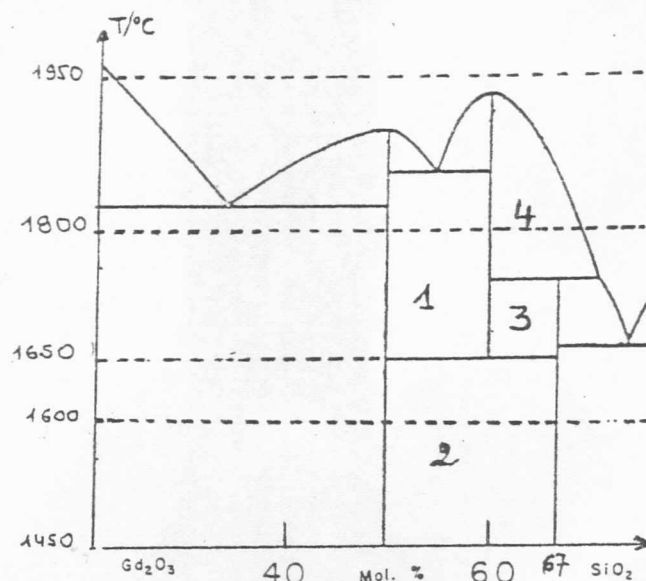
- 1)
 - a) Etablir la relation qui permet de calculer le potentiel normal d'électrode du couple SiO_2/SiO à partir des potentiels normaux d'électrode des couples SiO_2/Si et SiO/Si .
 - b) Déterminer la valeur de ce potentiel normal d'électrode.
 - c) α) Ecrire l'équation chimique de la réaction de dismutation de $\text{SiO}(\text{sd})$.
 β) Montrer que cette réaction est possible spontanément quelque soit le pH.
- 2) Donner les expressions des potentiels d'électrode pour les couples rédox:
 - a) $\text{SiO}_2(\text{sd})/\text{Si}(\text{sd})$; b) $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$.
- 3)
 - a) Ecrire l'équation chimique de la réaction mettant en jeu ces deux couples rédox.
 - b) Le silicium est-il attaqué par l'eau avec dégagement d'hydrogène ?

Données:

Potentiels normaux d'électrode : $\text{SiO}(\text{sd})/\text{Si}(\text{sd}) = -0,80 \text{ V}$; $\text{SiO}_2(\text{sd})/\text{Si}(\text{sd}) = -0,86 \text{ V}$.
 $2,3 (RT)/F = 0,06 \text{ volt}$.

PROBLÈME III

La figure ci-dessous représente une partie du diagramme d'équilibre du système $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$.



- 1) Préciser la formule chimique des composés définis que l'on désignera par C1, C2 et C3.
- 2) Indiquer les constituants et les phases dans les domaines 1; 2; 3 et 4.
- 3) On refroidit sous pression constante jusqu'à la température de 1500°C , 100 g d'un mélange liquide de $\text{Gd}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ dont la fraction molaire en SiO_2 est égale à 0,6.
 - a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement.
 - b) Indiquer pour chaque branche de la courbe le phénomène observé.
 - c) Calculer la masse de chacune des phases à 1800°C et à 1600°C .

Donnée:

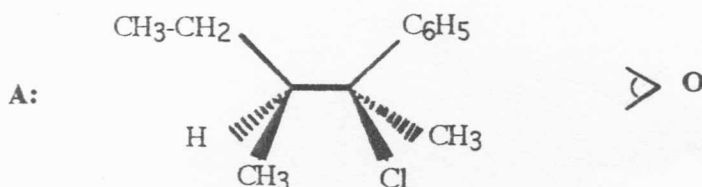
Masses molaires atomiques en g.mol^{-1} : $\text{Gd} = 157$; $\text{O} = 16$; $\text{Si} = 28$.

Fin partie A.

PARTIE B

PROBLÈME I

On considère l'halogénure d'alkyle **A** dont la formule semi-développée, représentée en perspective de Cram, est la suivante:



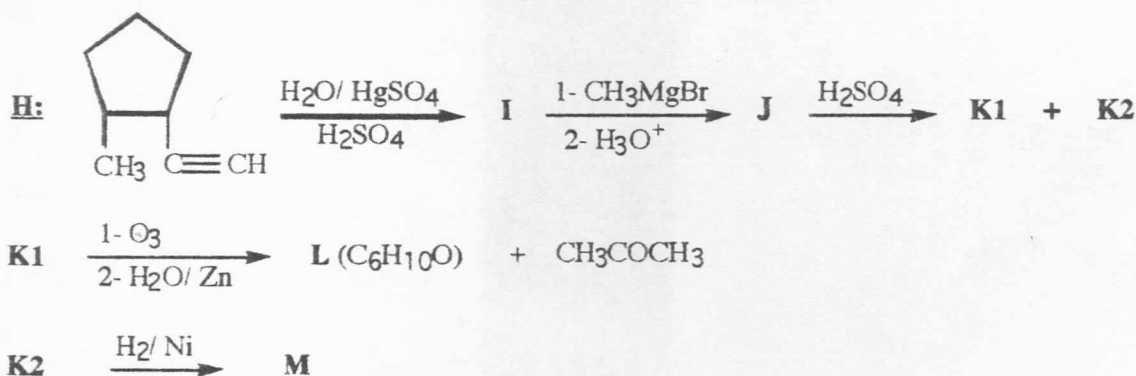
- 1) Donner en nomenclature systématique le nom du composé **A**.
- 2) Déterminer la configuration absolue aux carbones asymétriques de **A**.
- 3) Sachant que l'observation est effectuée à partir du point **O**:
 - a) Représenter, en projection de Newman le stéréoisomère **A**.
 - b) De quelle configuration Thréo ou Erythro s'agit-il ?
 - c) Ecrire la conformation décalée correspondant à l'inverse optique de **A**.

L'action selon une réaction non stéréospécifique du cyanure de potassium sur **A**, conduit à la formation des dérivés **B** (2S, 3S) et **B'**.

- 4) En tenant compte de l'aspect stéréochimique de cette réaction:
 - a) Déterminer la formule de **B** et de **B'**.
 - b) Détailler le mécanisme réactionnel mis en jeu.
 - c) En déduire la relation stéréochimique existant entre **B** et **B'**.

PROBLÈME II

A). On se propose d'effectuer à partir de l'alkyne **H**, la suite réactionnelle ci-dessous:

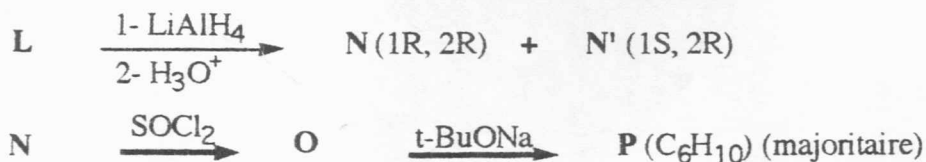


Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique:

A.1) Reconstituer la suite réactionnelle ci-dessus en identifiant la formule des composés **I**, **J**, **K1**, **K2**, **L** et **M**.

A.2) Développer le mécanisme réactionnel de l'étape **J** donne **K1** + **K2**.

B). Le stéréoisomère **L** de configuration absolue (R) subit l'enchaînement réactionnel suivant:



En tenant compte de l'aspect stéréochimique:

B.1) Identifier la formule des composés **N**, **N'**, **O** et **P** en reconstituant la filiation réactionnelle ci-dessus.

B.2) Expliciter le mécanisme réactionnel de l'étape **O** donne **P**.

Fin partie B.