



Correction de l'épreuve de chimie Concours PC

PARTIE A : Chimie inorganique



Problème I : (6,5 pts)

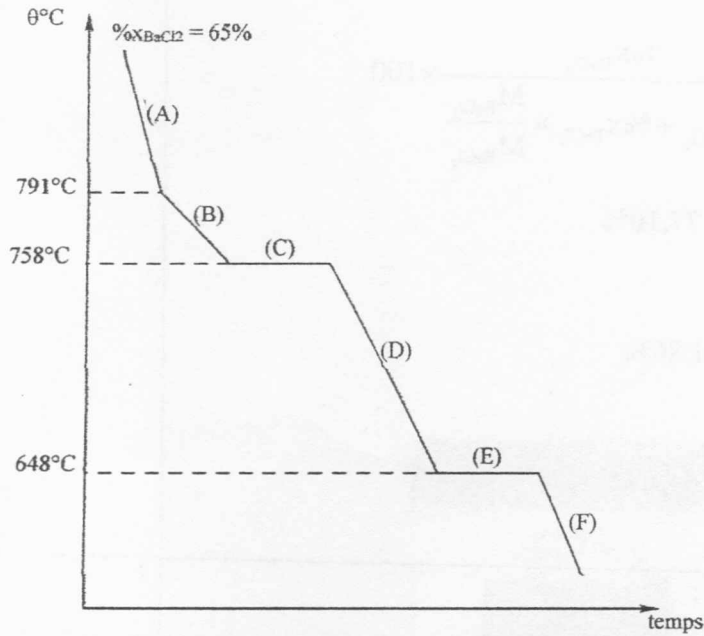
<p>1)</p> <p>○ Pu<sup>4+</sup> ● O<sup>2-</sup></p>	<p>0,5</p>
<p>2)</p> $n_{\text{ion}}(\text{Pu}^{4+}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4.$ $n_{\text{ion}}(\text{O}^{2-}) = 8.$ $n_{\text{gr}} = 4(\text{PuO}_2)$	<p>0,5</p>
<p>3) le groupement formulaire est : PuO<sub>2</sub> x = 1 et y = 2.</p>	<p>0,5</p>
<p>La neutralité électrique s'écrit:</p> $x \times q^+ = y \times  p^- $ $1 \times q^+ = 2 \times  -2 $ <p>D'où q = 4.</p>	<p>0,5</p>
<p>4) Cette structure est de type CaF<sub>2</sub> (fluorine).</p>	<p>0,5</p>
<p>5) La coordinence de Pu<sup>4+</sup> est 8.</p>	
<p>Car chaque ion Pu<sup>4+</sup> est entouré par huit ions O<sup>2-</sup> proches voisins, situés aux sommets d'un cube.</p>	<p>Justification 0,5</p>
<p>La coordinence de O<sup>2-</sup> est 4.</p>	
<p>Car chaque ion O<sup>2-</sup> est entouré par quatre ions Pu<sup>4+</sup> proches voisins situés aux sommets d'un tétraèdre.</p>	<p>Justification 0,5</p>
<p>6-a) La distance Pu-O la plus courte est celle qui est entre le sommet du cube et le centre du site tétraédrique.</p> $d_{\text{Pu-O}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4}$	<p>0,5</p>
<p>Application numérique :</p> $d_{\text{Pu-O}} = \frac{5,20 \times \sqrt{3}}{4} = 2,25 \text{ \AA}$	

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

### Problème II : (7 pts)

1) Le point E : point eutectique. Le point P : point péritectique. Le point F : solubilité maximale de $\text{PuCl}_3$ dans $\text{BaCl}_2$ .		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 <b><math>\text{Ba}_2\text{PuCl}_7</math></b> .		
3) fusion non congruente.		0,5
4) Domaine I : Liquide Domaine II : $\text{PuCl}_3(\text{sd})$ + liquide Domaine III : $S_{\beta}$ : solution solide de $\text{PuCl}_3$ dans $\text{BaCl}_2$ . Domaine IV : $\text{Ba}_2\text{PuCl}_7(\text{sd})$ + $S_{\beta}$ .		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  $S_\beta$  à partir du liquide et refroidissement du mélange.

(C) : précipitation de  $Ba_2PuCl_7$  à partir de liquide (P) et  $S_\beta$ .

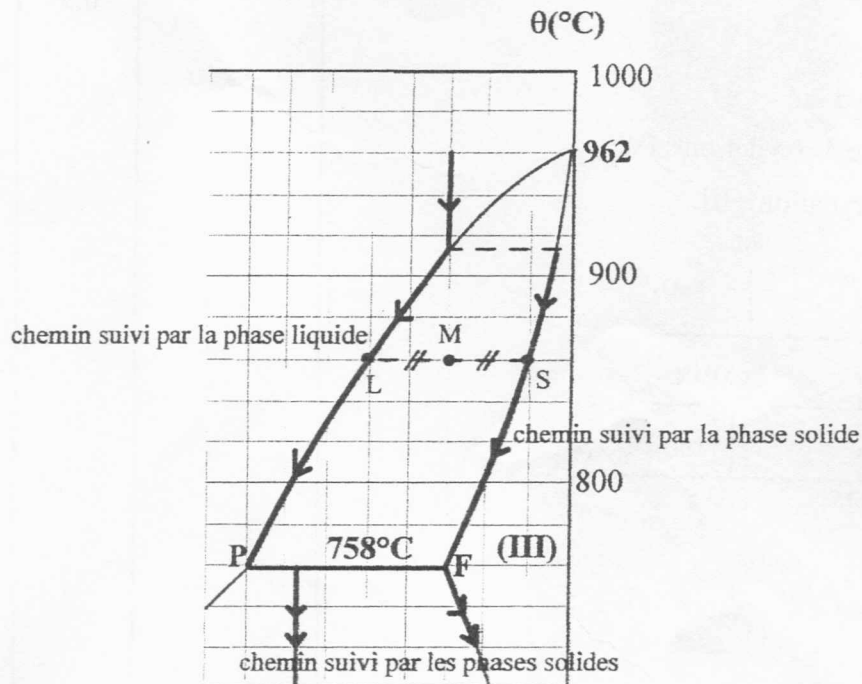
(D) : précipitation de  $Ba_2PuCl_7$  à partir du liquide et refroidissement du mélange.

(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

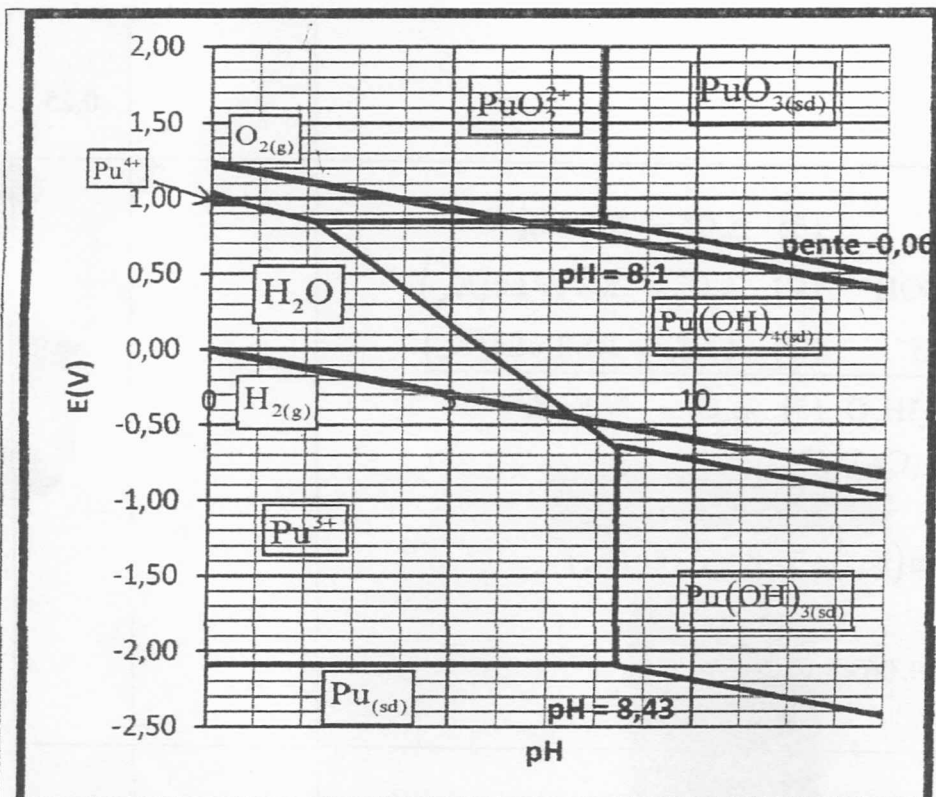
860°C. Cela revient à  $n^L = n^{Sd}$ .

0,5

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

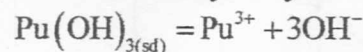
### Problème III :(6,5 pts)

<p>1)</p> <p>On peut placer les espèces :</p> <p><math>PuO_3</math> et <math>PuO_2^{2+}</math> ont même nombre d'oxydation +VI.</p> <p><math>Pu^{4+}</math> et <math>Pu(OH)_{4(sd)}</math> ont même nombre d'oxydation +IV.</p> <p><math>Pu(OH)_3</math> et <math>Pu^{3+}</math> ont même nombre d'oxydation +III.</p> <div style="text-align: center;"> <p>nombre d'oxydation</p> <p>Détails du diagramme : L'axe vertical représente le nombre d'oxydation (+VI, +IV, +III, 0). L'axe horizontal représente le potentiel redox (0, 0,625, 2,15, 8,43, 8,1). Les espèces sont positionnées : PuO2 2+ à +VI et 0,625; PuO3 à +VI et 8,1; Pu4+ à +IV et 0,625; Pu(OH)4 à +IV et 2,15; Pu3+ à +III et 0,625; Pu(OH)3 à +III et 8,43. Des lignes horizontales et verticales relient les espèces à leurs potentiels respectifs.</p> </div>		0,5
--	--	-----



0,5

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



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

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

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

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

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

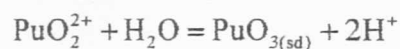
**Application numérique :**

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

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

0,5

2-b) D'après le diagramme à  $\text{pH} = 8,1$ , 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

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

## PARTIE B: CHIMIE ORGANIQUE

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

I.1) les composés A<sub>1</sub> 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<sub>a</sub> augmente, la basicité augmente.

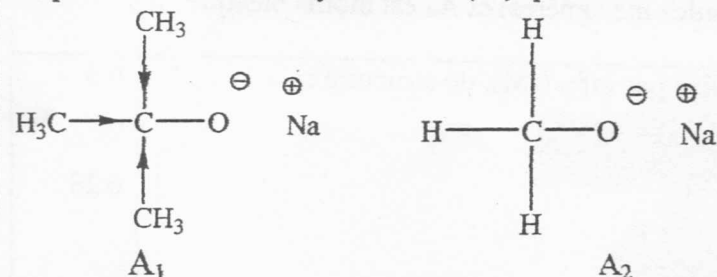
Or  $pK_a(A_1) > pK_a(A_2) > pK_a(A_3) \rightarrow A_1$  est plus basique que  $A_2$  et  $A_2$  est plus basique que  $A_3$ .

0,25x2

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

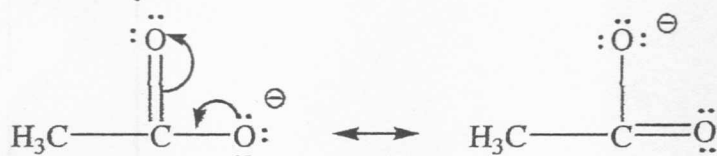
0,5

A<sub>1</sub> possèdent trois méthyles à effet (+I) qui renforcent la basicité. A<sub>1</sub> est plus basique que A<sub>2</sub>.



0,5

Contrairement à A<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>, 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<sub>3</sub>.

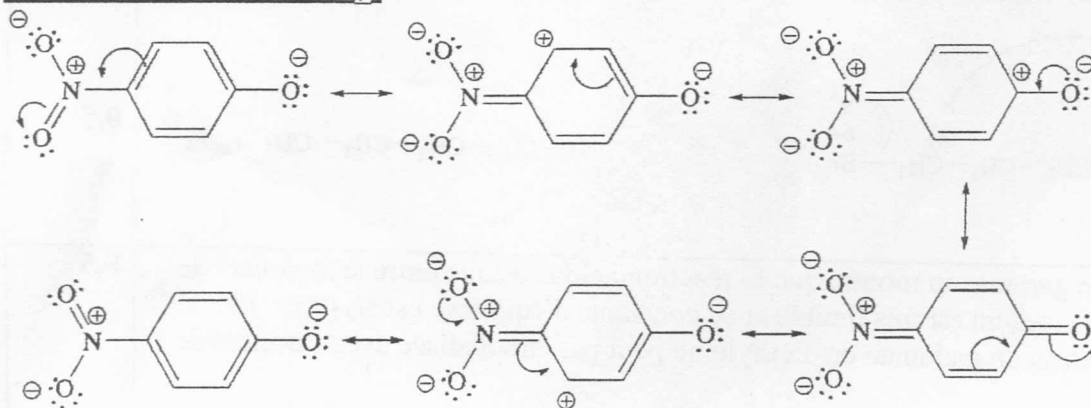


0,5

I.3. A<sub>4</sub> (12 électrons délocalisés) et A<sub>6</sub> (8 électrons délocalisés) sont conjuguées.

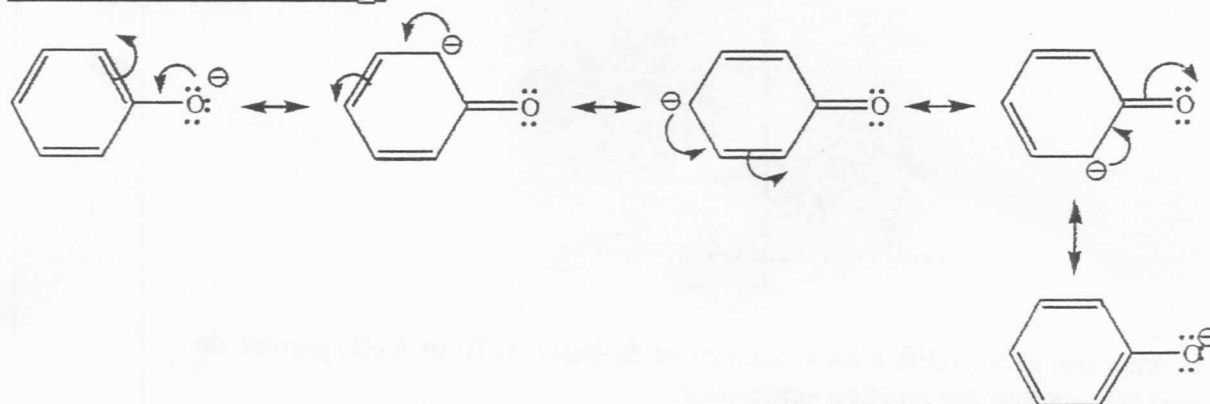
0,25

Formules mésomères de A<sub>4</sub>:



0,75

Formules mésomères de A<sub>6</sub>:

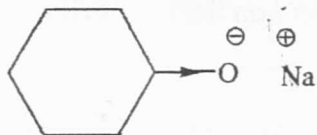


0,75

I.4. Lorsque le pK<sub>a</sub> augmente la basicité augmente donc A<sub>5</sub> est plus basique que A<sub>6</sub> plus basique que A<sub>4</sub>. En effet,  $pK_a(A_5) > pK_a(A_6) > pK_a(A_4)$ .

0,25x2

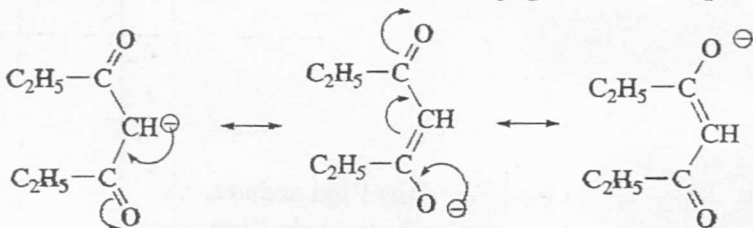
Dans A<sub>5</sub>, Le doublet d'électrons est localisé sur l'oxygène et l'effet +I du groupe cyclohexyle renforce la basicité.



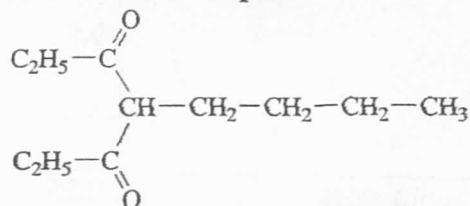
La délocalisation du doublet responsable du caractère basique dans A<sub>4</sub> et A<sub>6</sub> entraîne une dilution de charge donc une diminution de la basicité.

Dans A<sub>4</sub>, il y a plus de délocalisation (plus de formules mésomères) et A<sub>4</sub> est moins basique que A<sub>6</sub>, moins basique que A<sub>5</sub>. (voir I.3.)

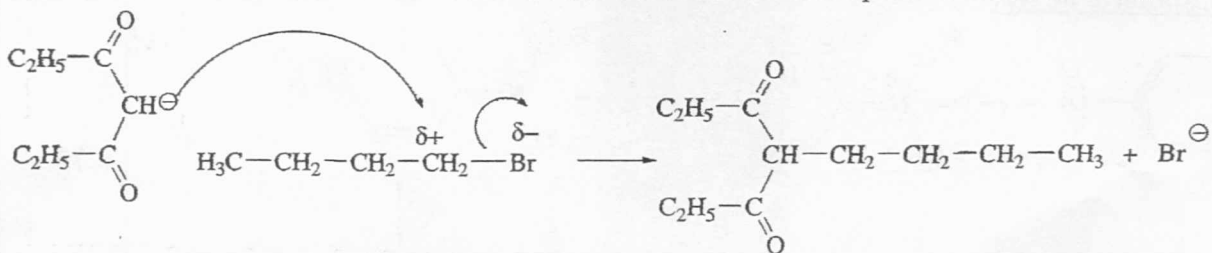
I.5.1. Le dérivé I est un carbanion conjugué, stabilisé par effet (-M), de structure :



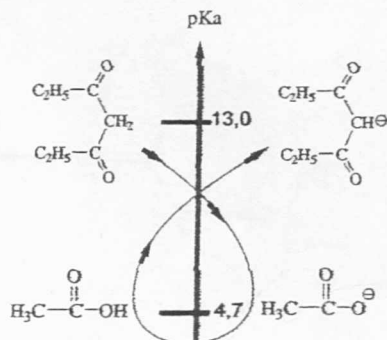
Structure du composé Y :



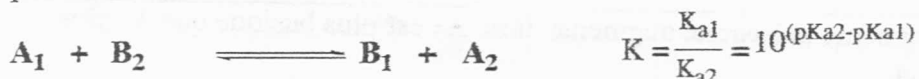
I.5.2. Le mécanisme de formation de Y est une substitution nucléophile bimoléculaire S<sub>N</sub>2.



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 A<sub>1</sub>/B<sub>1</sub> et A<sub>2</sub>/B<sub>2</sub> permet de prévoir dans quel sens évolue une réaction acide-base.



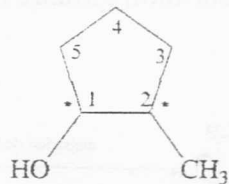
Où K est la constante d'équilibre de la réaction.



## 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. C<sub>1</sub> et C<sub>2</sub> sont deux carbones asymétriques portant chacun quatre substituants différents.

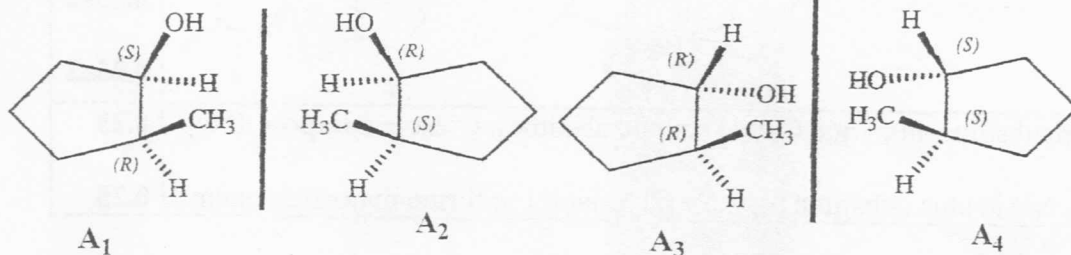
0.25

L'alcool A possède 2 C\* → 2<sup>n</sup> = 2<sup>2</sup> = 4 stéréoisomères possibles.

0.25

II.3. A<sub>1</sub>, A<sub>2</sub>, A<sub>3</sub> et A<sub>4</sub> : 4 stéréoisomères

0.25



+

0.25

+

0.25

+

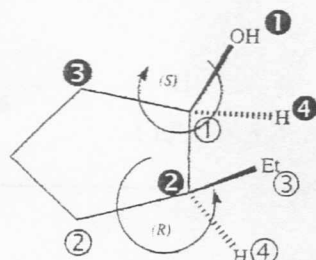
0.25

Classement séquentiel:

0.25x 2

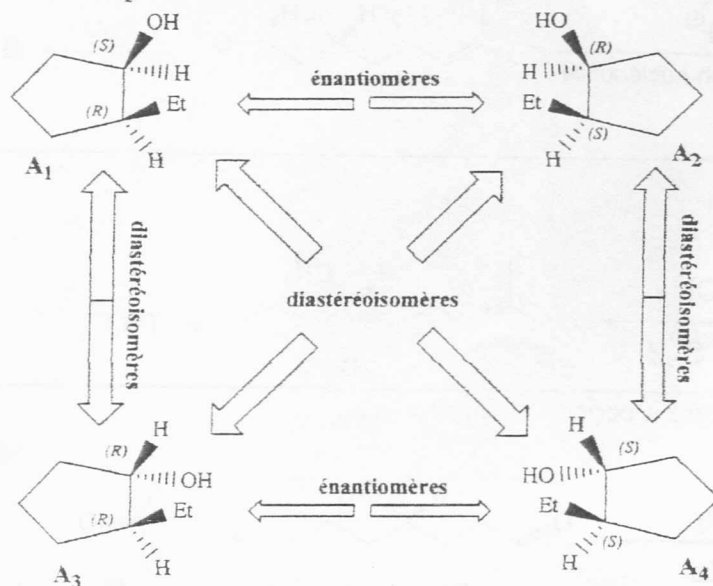
\*C<sub>1</sub>: OH > \*C<sub>2</sub> > C<sub>5</sub> > H

\*C<sub>2</sub>: \*C<sub>1</sub> > C<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub> > H



0.5

II.4. Relation stéréochimique entre les 4 stéréoisomères :

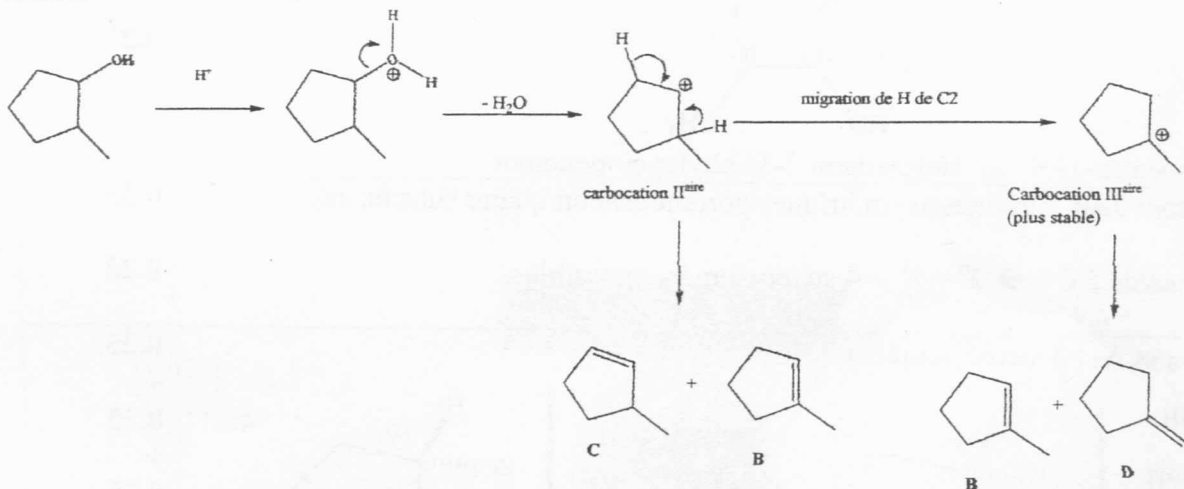


1

## Partie II :

**II.5.1.** C'est un mécanisme d'élimination E<sub>1</sub> en deux étapes passant par un carbocation secondaire qui peut par transposition donner un carbocation tertiaire relativement plus stable.

0.25



**II.5.2.** L'alcène B est trisubstitué alors que C et D sont bisubstitués. C'est le composé B qui est majoritaire.

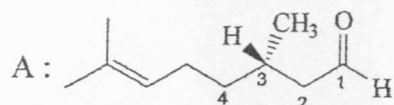
0.25

Règle de Zaitsev : L'alcène le plus substitué (donc le plus stable) se forme majoritairement.

0.25

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

**III.1.**



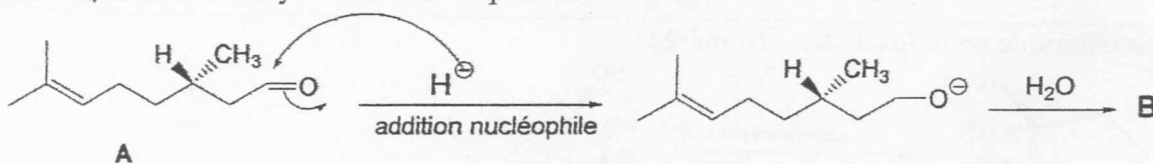
0.25x2

Le C<sub>3</sub> est un carbone asymétrique de configuration S. En effet :  
C<sub>2</sub> > C<sub>4</sub> > CH<sub>3</sub> > H

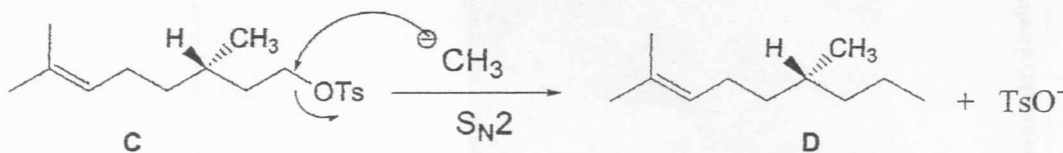
**III.2.**

LiAlH<sub>4</sub> réduit l'aldéhyde A en alcool primaire B.

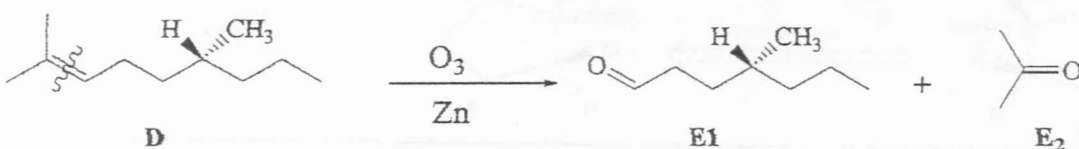
0.25



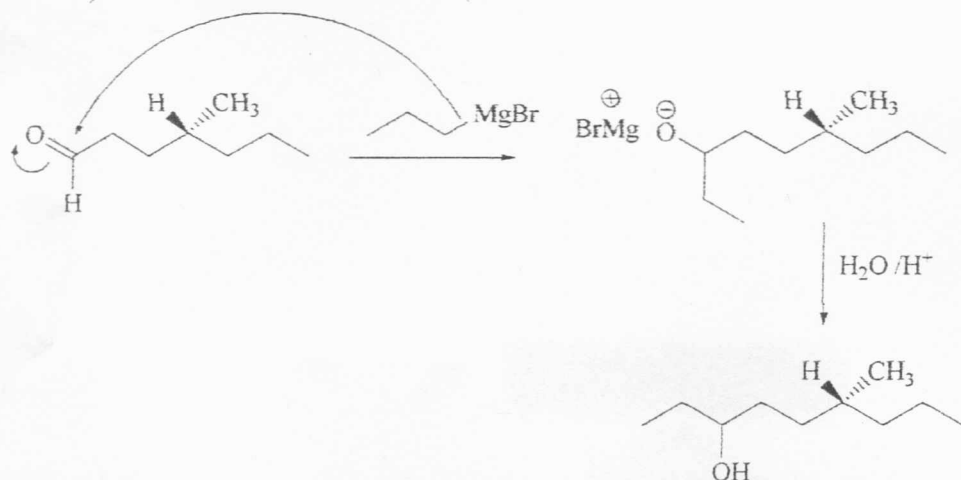
**III.3.** C'est un mécanisme S<sub>N</sub>2.



**III.4.** L'équation-bilan de l'ozonolyse s'écrit :



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

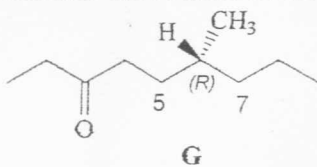
F<sub>1</sub> (3S,6R) et F<sub>2</sub> (3R,6R) sont des diastéréoisomères.

III.6.1. CrO<sub>3</sub>, KMnO<sub>4</sub> ou K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> peuvent oxyder F en G.

0.25

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

0.5



C<sub>6</sub> : C<sub>5</sub> > C<sub>7</sub> > CH<sub>3</sub> > H

0.5