



Concours Physique-Chimie  
Epreuve de Chimie

Date : Mardi 5 juin 2007      Heure : 8<sup>h</sup>      Durée : 3h      Nbre de pages : 9

Partie A.: Chimie inorganique :

	Problème I :	Problème II	Problème III
Barème/20	6,5 pts	7,0 pts	6,5 pts

Partie B.: Chimie organique :

	Problème I :	Problème II :	Problème III :
Barème/20	8,5 pts	6,5 pts	5 pts

*Cette épreuve comporte 7 pages de texte et deux pages de documents annexes à rendre avec la copie*

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

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre même de l'énoncé.

L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.

Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

**PARTIE A: CHIMIE INORGANIQUE**

**DEBUT DE L'ENONCE (Chimie inorganique)**



**Données :**

Nombre d'Avogadro :  $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .

Masses atomiques ( $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) :  $M_O = 16,00$  ;  $M_{Pu} = 244,06$  ;  $M_{Ba} = 137,33$  ;  $M_{Cl} = 35,50$ .

Rayon ionique :  $r_{O^{2-}} = 1,32 \text{ \AA}$ .

**A 25°C :**

Les potentiels normaux (standard) redox :

$$E_1^0(Pu_{(aq)}^{3+}/Pu_{(sd)}) = -2,031 \text{ V.}$$

$$E_a^0(H^+/H_2(g)) = 0 \text{ V.}$$

$$E_b^0(O_{2(g)}/H_2O) = 1,230 \text{ V.}$$

Le produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

$$\frac{RT}{F} \times \ln(X) = 0,06 \times \log_{10}(X)$$

## Problème I : Etude de la structure de l'oxyde de plutonium.

L'oxyde de plutonium  $Pu_xO_y$ , présent dans certains combustibles de réacteurs nucléaires, cristallise dans une maille de type cubique avec un paramètre « a » voisin de 5,20 Å. La maille élémentaire contient :

- des cations  $Pu^{q+}$  sont situés aux sommets du cube et aux centres des faces ;
- des anions  $O^{2-}$  situés dans tous les sites interstitiels tétraédriques du réseau des cations  $Pu^{q+}$ .

I-1) Dessiner la projection de la maille et son contenu sur le plan  $(\vec{a}, \vec{b})$  en précisant les côtes des ions.

I-2) Calculer le nombre de groupements formulaires par maille.

I-3) En déduire la valeur de x, y et q (charge du cation).

I-4) Quel est le représentant de la famille de composés à laquelle appartient  $Pu_xO_y$  ?

I-5) En justifiant votre réponse, déterminer les coordinences de  $Pu^{q+}$  et  $O^{2-}$ .

I-6) Donner l'expression puis calculer :

I-6a) la distance  $d_{Pu-O}$  la plus courte ;

I-6b) le rayon ionique  $r_{Pu^{q+}}$  ;

I-6c) la masse volumique de l'oxyde de plutonium ;

I-6d) la compacité du composé  $Pu_xO_y$ .

## Problème II : Diagramme binaire.

Le diagramme isobare des équilibres binaires liquide-solide entre  $PuCl_3$  et  $BaCl_2$  est donné en document **annexe I**.

II-1) Que représentent les points E, F et P sur le diagramme ?

II-2) Déterminer la formule chimique du composé situé à 67% molaire en  $BaCl_2$  sur le diagramme.

II-3) Préciser le type de sa fusion.

II-4) Indiquer les phases en équilibre, présentes dans chacun des quatre domaines (notés (I) à (IV)).

II-5) Soit un mélange  $M_1$  constitué de  $6,5 \cdot 10^{-3}$  mol de  $BaCl_2$  et  $3,5 \cdot 10^{-3}$  mol de  $PuCl_3$ , porté à 860°C.

II-5a) Déterminer le pourcentage molaire en  $BaCl_2$  dans ce mélange.

II-5b) On refroidit ce mélange jusqu'à 600°C.

i) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique relative à la température en fonction du temps pour ce mélange  $M_1$ .

ii) Préciser les températures de changements de pentes.

iii) Donner, pour chaque tronçon de la courbe, les phénomènes observés.

deux couleurs  
phases liquide et solide  
de mole de la phase solide est égal à celui

### pH du plutonium.

du plutonium « Pu » limité aux espèces  $Pu_{(sd)}$ ,  $PuO_{3(s)}$ ,  $Pu_{(aq)}^{3+}$ ,  $Pu_{(aq)}^{4+}$ ,  $PuO_{2(aq)}^{2+}$  est donné en

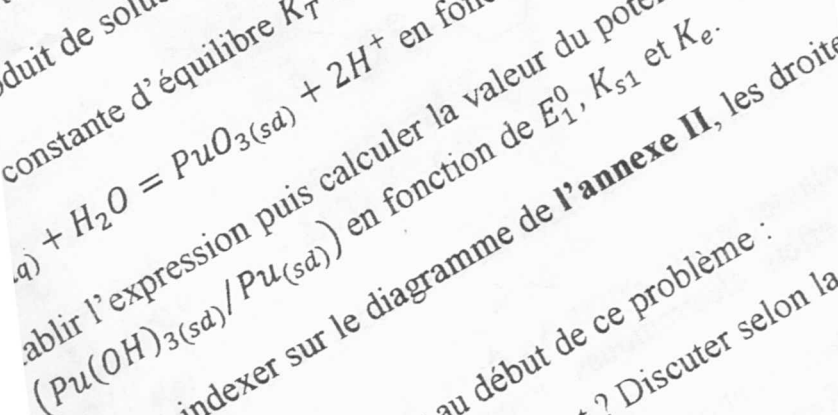
rendre avec la copie.  
ur le tracé de ce diagramme sont :

le en élément Pu dissous est égale à  $C_{tra} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .  
sépare les deux domaines de deux espèces dissoutes, l'  
élément Pu dans chacune des espèces sont les mêmes.

lexation du diagramme de l'annexe II. Justifier brièvement

des valeurs numériques lues sur le diagramme de l'anne  
rtaines des données fournies, établir l'expression puis calcule

roduit de solubilité  $K_{s1}$  de  $Pu(OH)_3(s)$  en fonction de  $pK_e$ ,  $pH$   
constante d'équilibre  $K_T^0$  de la réaction :



tablir l'expression puis calculer la valeur du potentiel standard  
 $(Pu(OH)_3(s)/Pu_{(sd)})$  en fonction de  $E_1^0$ ,  $K_{s1}$  et  $K_e$ .

Tracer et indexer sur le diagramme de l'annexe II, les droite  
solubilité de l'eau.  
11.5) Parmi les espèces citées au début de ce problème :  
quel est l'oxydant le plus fort ? Discuter selon la v  
le plus fort ?

III-6) Les eaux d'un lac ont été contaminées accidentellement par du plutonium. On suppose que ce lac a un  $pH \in [6,5 - 7]$ .

III-6a) Sous quelle forme chimique, trouvera-t-on le plutonium si le lac est bien aéré ?

III-6b) Le plutonium restera-t-il sous forme métallique ou bien réagira-t-il avec l'eau ?

III-6c) Sous quelle forme chimique trouvera-t-on le plutonium si le lac n'est pas bien aéré et très pollué par des pluies acides ?

## FIN DE L'ENONCE (Chimie inorganique)

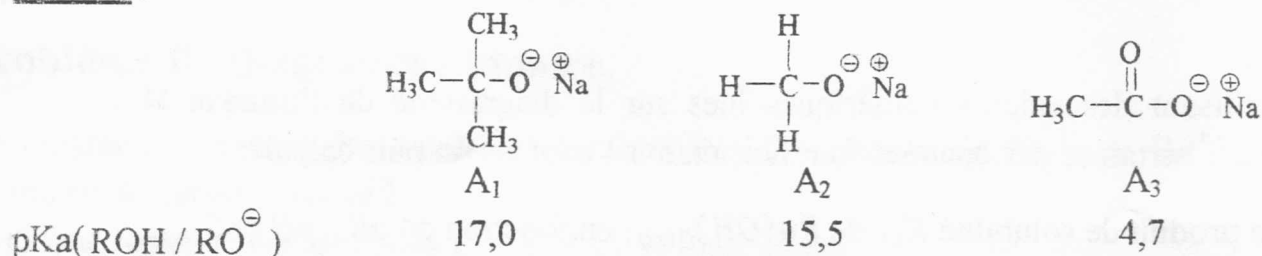
## PARTIE B: CHIMIE ORGANIQUE

### DEBUT DE L'ENONCE (Chimie organique)

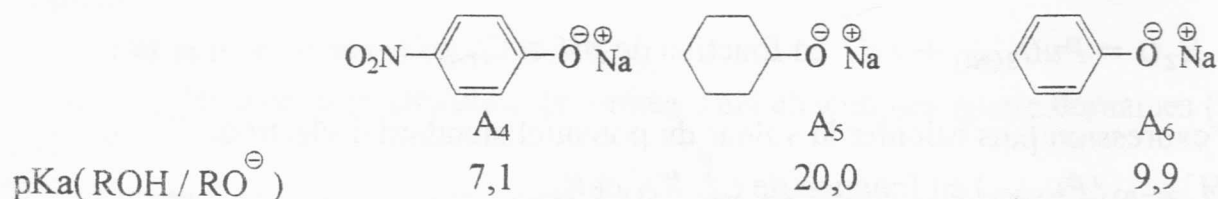
#### Problème I : Effets électroniques et acido-basicité.

On donne les deux séries de composés ( $A_1, A_2, A_3$ ) et ( $A_4, A_5, A_6$ ) ainsi que leurs  $pK_a$  respectifs :

##### Séries 1 :



##### Séries 2 :



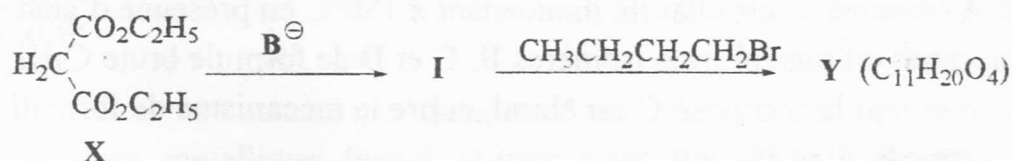
I.1) Les composés  $A_i$  ( $i = 1, \dots, 6$ ) sont-ils des bases ou des acides de Lewis ? Justifier votre réponse.

I.2) A l'aide des valeurs de  $pK_a$ , classer les composés  $A_1, A_2$  et  $A_3$  par ordre de basicité croissante. En se basant sur les effets électroniques, interpréter cette différence de basicité.

I.3) Parmi les composés  $A_4, A_5$  et  $A_6$ , quels sont ceux dont les électrons  $\pi$  et les doublets non liants sont délocalisés ? Ecrire leurs formules mésomères.

I.4) A l'aide des valeurs de pKa, classer les composés A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> et A<sub>6</sub> par ordre de basicité croissante. Interpréter, au moyen des effets électroniques, la différence de basicité constatée entre A<sub>4</sub>, A<sub>5</sub> et A<sub>6</sub>.

I.5) La déprotonation (arrachement de protons) du malonate de diéthyle X, par une base B<sup>⊖</sup>, convenablement choisie, conduit à l'intermédiaire I qui réagit à son tour avec le bromure de butyle pour engendrer le dérivé alkylé Y.



I.5.1) Donner les structures de I et Y. Justifier la stabilité de I.

I.5.2) Détailler le mécanisme de formation du composé Y à partir de l'intermédiaire I.

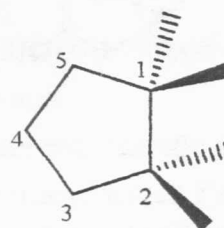
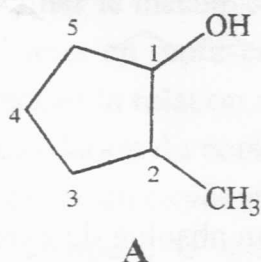
I.5.3) Peut-on utiliser l'acétate de sodium A<sub>3</sub>, comme base, pour déprotoner le malonate de diéthyle X en I ? Justifier, à l'aide d'un calcul simple, votre réponse.

### Donnée

Malonate de diéthyle : pKa = 13,0.

## Problème II : stéréochimie et mécanismes réactionnels.

On considère l'alcool A suivant (schéma 1):



Représentation de Cram

### Schéma 1

#### Partie I :

II.1) Donner, conformément aux règles de l'IUPAC, le nom officiel du composé A.

II.2) Combien le composé A possède-t-il de stéréoisomères de configuration ? Justifier votre réponse. Il n'est pas demandé d'écrire les structures des stéréoisomères.

II.3) Dessiner en représentation de Cram tous les stéréoisomères de A (le modèle de Cram est donné dans le schéma 1). Classer les substituants de chaque carbone

asymétrique selon les règles séquentielles de Cahn, Ingold et Prelog. Quel est le stéréoisomère de configuration (1S, 2R). Justifier.

II.4) En justifiant votre réponse, préciser la relation stéréochimique (énantiomères ou diastéréoisomères) entre chaque couple de stéréoisomères.

### Partie II :

Le composé A (schéma 1) est chauffé maintenant à 180°C en présence d'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) concentré, on obtient trois isomères B, C et D de formule brute C<sub>7</sub>H<sub>12</sub>.

II.5) Sachant que seul le composé C est chiral, écrire le mécanisme de formation des composés obtenus B, C et D.

II.6) Expliquer pourquoi le composé B est obtenu majoritairement. Enoncer la règle utilisée.

### Problème III : A propos de la réactivité générale en chimie organique.

Le citronellal A est un produit odorant qui rentre dans la composition des huiles essentielles extraites à partir de nombreuses plantes telles que les agrumes. Il est utilisé comme fragrance dans l'industrie des parfums et comme produit de départ en synthèse totale. Récemment, le citronellal A, a été utilisé pour préparer, en plusieurs étapes, la cétone G.

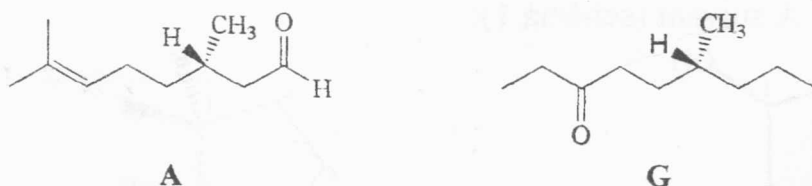
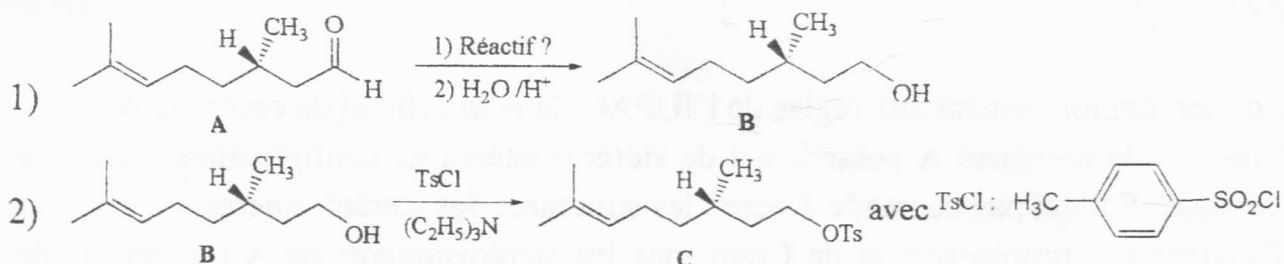
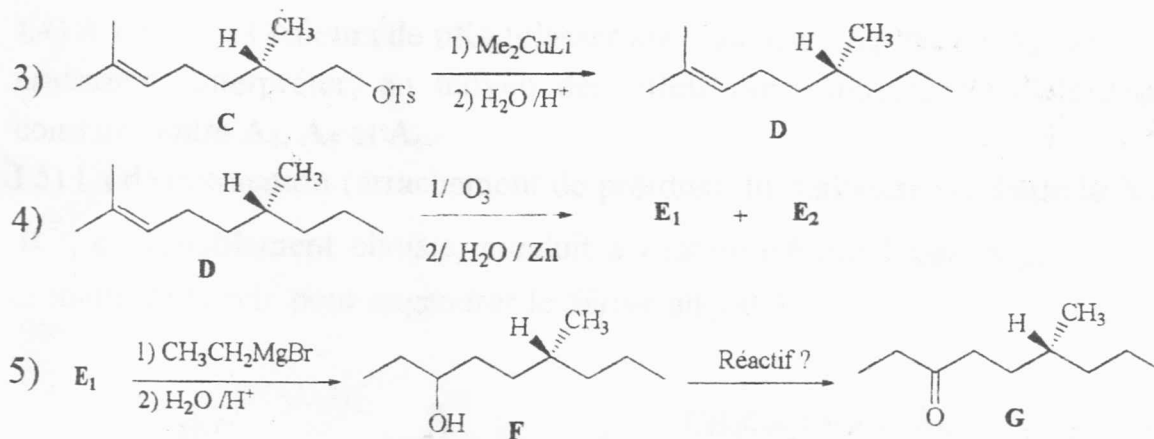


Schéma 2

III.1) Déterminer en justifiant votre réponse la configuration absolue du citronellal A.

On donne ci-dessous la séquence réactionnelle permettant la préparation du composé G à partir du citronellal A :





### Schéma 3

III.2) Quel hydrure métallique faut-il utiliser pour transformer le citronellal **A** en citronellol **B** ? Donner le mécanisme de cette réaction.

III.3) La réaction de l'alcool **B** avec le chlorure de tosylo dans la triéthylamine conduit au tosylate **C** qui réagit avec le diméthylcuprate de lithium\* pour fournir l'alcène **D**. Sachant que la réaction de formation de **D** à partir de **C** est une  $S_N2$ , donner son mécanisme.

\* *Le diméthylcuprate de lithium est un organométallique qui libère en solution le carbanion «  $\ominus CH_3$  » comme espèce réactive.*

III.4) L'ozonolyse de **D** en milieu réducteur conduit à deux composés **E<sub>1</sub>** et **E<sub>2</sub>**. Ecrire l'équation-bilan de cette réaction.

III.5) L'addition du bromure d'éthylmagnésium sur le composé **E<sub>1</sub>**, fournit, après hydrolyse, le composé **F**.

III.5.1) Détailler le mécanisme de cette réaction.

III.5.2) Dessiner en représentation de Cram les stéréoisomères de **F** obtenus à partir de **E<sub>1</sub>** et préciser la relation stéréochimique entre eux.

III.6) Enfin, l'oxydation du composé **F** conduit à la cétone désirée **G**.

III.6.1) Proposer un oxydant de votre choix pour transformer l'alcool **F** en **G**.

III.6.2) Le composé **G** est-il chiral ? Quelle est sa stéréochimie ? Justifier votre réponse.

### Données :

Numéros atomiques :  $Z(H) = 1$     $Z(C) = 6$     $Z(O) = 8$

**FIN DE L'ENONCE (Chimie organique)**

**FIN DE L'EPREUVE**