



Concours Physique - Chimie
Epreuve de Chimie

Date : Mardi 03 juin 2008 Heure : 8^h Durée : 3h Nombre de pages : 6

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

Barème/20	Partie I : 2,5 pts	Partie II : 7,0 pts	Partie III : 3,5 pts	Partie IV : 4,5 pts	Partie V : 2,5 pts
-----------	--------------------	---------------------	----------------------	---------------------	--------------------

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

Barème/20	Exercice I : 8,0 pts	Exercice II : 3,5 pts	Problème : 8,5 pts
-----------	----------------------	-----------------------	--------------------

Cet énoncé comporte 6 pages de texte.

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

Les candidats sont priés de présenter leurs réponses dans l'ordre de l'énoncé.
L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
L'utilisation des téléphones portables en salle d'examen est strictement interdite.
Aucun échange n'est autorisé entre les candidats.

PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE

Le silicium, de symbole Si (doit son nom à l'origine latine silex), occupe la troisième place (après l'oxygène et l'hydrogène) du point de vue abondance : ses atomes forment 16,7 % du nombre total d'atomes constituant la croûte terrestre.

DONNÉES À 298 K

- Numéros atomiques du silicium : $Z_{Si} = 14$, du carbone $Z_C = 6$ et du fluor : $Z_F = 9$.
- Rayons de covalence du silicium $R_{Si} = 1,20 \text{ \AA}$ et du carbone $R_C = 0,80 \text{ \AA}$.
- Masse molaire atomique du carbone $M_C = 12 \text{ g.mol}^{-1}$.
- Constante des gaz parfaits : $R = 8,32 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Potentiels redox standard (ou normaux) :

Couple redox	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2(\text{s})/\text{SiO}(\text{s})$	$\text{SiO}(\text{s})/\text{Si}(\text{s})$
E° (en volt)	0,00	+1,23	-0,97	-0,81

- $\frac{RT}{F} \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$
- Nombre d'Avogadro : $N_A = 6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Température de fusion normale de l'aluminium : $T^\circ_{\text{fus}} = 632 \text{ K}$.
- L'air est constitué de 80 % de diazote et 20 % en dioxygène (en moles).

Tournez la page S.V.P.

Partie I : Atomistique et liaisons chimiques : (2,5 pts)

- I-1) Ecrire la configuration électronique de l'atome de silicium dans l'état fondamental.
- I-2) Indiquer sa position (colonne et période) dans le tableau de classification périodique.
- I-3) Le silicium existe à l'état naturel sous les trois formes isotopiques :
 ^{28}Si : 92,2 % (pourcentage molaire) ; ^{29}Si : 4,7 % et ^{30}Si : 3,1 %.
Calculer la masse molaire atomique (à 0,01 g.mol⁻¹ près) de l'élément silicium.
- I-4) Préciser la formule de Lewis de chacune des espèces : SiF_4 , SiF_5^- et SiF_6^{2-} .
- I-5) Indiquer la géométrie spatiale de chaque espèce.

Partie II : Etude cristallographique du silicium et du carbure de silicium : (7,0 pts).

Le silicium cristallise dans un réseau semblable à celui du carbone diamant.

- II-1) Donner la projection cotée de sa maille et son contenu sur le plan (001).
- II-2) Déterminer le paramètre a de la maille du silicium.
- II-3) Donner l'expression puis calculer la compacité de cet empilement.
- II-4) Etablir la relation donnant la masse volumique du silicium, puis calculer sa valeur numérique (on prendra $M_{\text{Si}} = 28,1 \text{ g.mol}^{-1}$).
- II-5) Exprimer les rayons R_t et R_o respectivement des sites tétraédriques et octaédriques présents dans la maille du silicium. Déterminer leurs valeurs numériques.
- II-6) Le silicium forme avec le carbone un composé covalent très dur appelé carbure de silicium de formule chimique SiC . Son réseau cristallin est identique à celui de la blende (ZnS) où le soufre est remplacé par le silicium et le zinc par le carbone.
- La liaison $\text{Si} - \text{C}$ est covalente polarisée. Indiquer le sens de sa polarisation en le justifiant.
 - Indiquer la coordinence du silicium et du carbone dans ce composé.
 - En considérant les valeurs des rayons covalents figurant dans les données, déterminer le paramètre de la maille du carbure de silicium.
 - En déduire la masse volumique de SiC .

Partie III : Diagramme d'Ellingham : (3,5 pts).

L'oxyde de silicium SiO_2 , appelé silice se présente sous diverses formes allotropiques.

Dans l'approximation d'Ellingham, les enthalpies libres standard (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) des réactions d'oxydation relatives à une mole de dioxygène sont données par les relations suivantes :

- Couple $\text{SiO}_2(\text{s})/\text{Si}(\text{s})$ pour $298 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$: $\Delta_r G^\circ_1 = -910,9 + 0,182 \times T$
- Couple $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{s})$ pour $298 \text{ K} \leq T \leq 632 \text{ K}$: $\Delta_r G^\circ_2 = -1115,5 + 0,209 \times T$
- Couple $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})/\text{Al}(\text{l})$ pour $632 \text{ K} \leq T \leq 1500 \text{ K}$: $\Delta_r G^\circ_3 = -1130,0 + 0,232 \times T$

III-1) Rappeler en quoi consiste l'approximation d'Ellingham. Quelle est son utilité ?

III-2) Déterminer la valeur numérique de la pression de dioxygène minimale nécessaire pour que le silicium commence à s'oxyder à 300 K.

III-3) Peut-on trouver le silicium sous sa forme réduite Si dans la nature ? Justifier.

III-4) Déterminer le domaine de température où la réaction de réduction de la silice par l'aluminium est possible.

III-5) Quel est l'effet d'une élévation de la température sur cette réaction de réduction ? Justifier.

Partie IV : Solubilité de la silice amorphe dans l'eau et dans les solutions aqueuses : (4,5 pts).

Dans l'eau pure, la solubilité de la silice amorphe se caractérise par l'équilibre suivant :



L'acide orthomonosilicique H_4SiO_4 se comporte comme un diacide de constantes d'acidité : $\text{pK}_{a1} = 9,5$ et $\text{pK}_{a2} = 12,6$.

IV-1) Ecrire les équations des réactions de dissociation de H_4SiO_4 dans l'eau.

IV-2) Déterminer les domaines de prédominance des différentes espèces acido-basiques en fonction du pH.

IV-3) En déduire les réactions de dissolution de la silice amorphe dans les solutions aqueuses dans les différentes zones de pH définies ci-dessus.

IV-4) Calculer le pH d'une eau naturelle de concentration en acide orthomonosilicique égale à $15 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, en ne tenant compte que de la première acidité de H_4SiO_4 .

IV-5) Calculer les concentrations des espèces H_4SiO_4 , H_3SiO_4^- et $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$, H_3O^+ et HO^- dans cette eau.

IV-6) Justifier les approximations introduites dans le calcul du pH.

Partie V : Diagramme potentiel – pH : (2,5 pts).

On s'intéresse au diagramme potentiel – pH de l'élément silicium à 298 K.

Les espèces considérées sont : $\text{Si}(\text{s})$, $\text{SiO}(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})$.

V-1) Préciser les nombres d'oxydation du silicium dans ces espèces.

Tournez la page S.V.P.

V-2) Ecrire les demi-équations redox et déduire les expressions $E = f(\text{pH})$ pour les couples $\text{SiO}_2(\text{s})/\text{SiO}(\text{s})$, $\text{SiO}(\text{s})/\text{Si}(\text{s})$ et $\text{SiO}_2(\text{s})/\text{Si}(\text{s})$.

V-3) En déduire si l'espèce amphotère $\text{SiO}(\text{s})$ est stable ou non. Si non écrire la réaction possible spontanément.

V-4) Ecrire les réactions d'oxydoréduction relatives aux couples de l'eau (On prendra $P_{\text{H}_2} = P_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$).

V-5) Discuter la stabilité du silicium en présence d'une solution aqueuse et aérée de $\text{pH} = 3$. Ecrire les réactions d'oxydation du silicium possibles dans ces conditions.

V-6) En pratique, le silicium ne réagit pas dans les conditions précitées. Quelle en est la raison ?

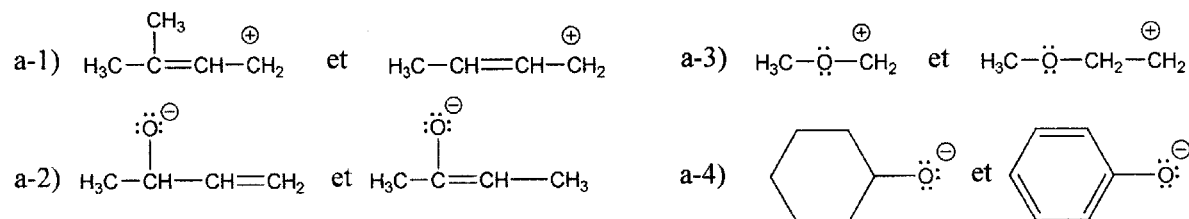
FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE.

PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

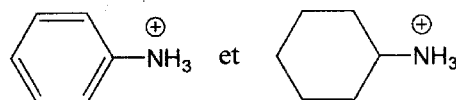
Exercice I : (8,0 pts).

1- En justifiant votre réponse à l'aide des effets électroniques :

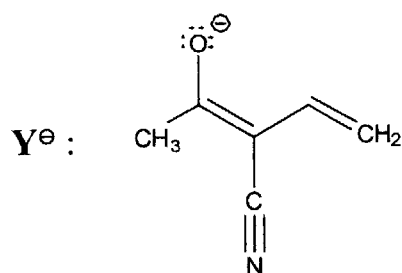
a) désigner l'intermédiaire le plus stable pour chacun des couples suivants :



b) attribuer les valeurs de pK_a 4,60 et 11,2 à ces deux acides.



2 - Soit la base Y^\ominus :



a) Dessiner toutes les formes limites de Y^\ominus .

b) Déduire les centres nucléophiles de Y^\ominus et les repérer par un astérisque (*) sur sa formule.

Exercice II : (3,5 pts).

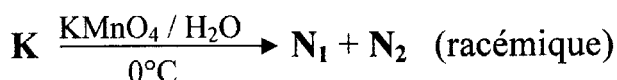
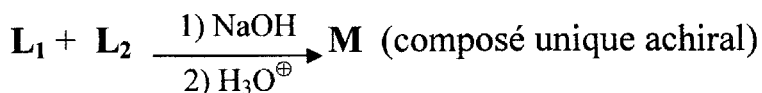
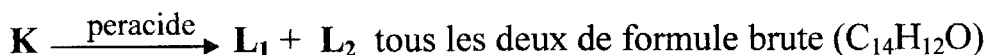
Un composé organique désigné par **K** de formule brute ($C_{14}H_{12}$) décolore rapidement une solution de Br_2 dans le CCl_4 .

Par hydrogénation catalytique, dans les conditions normales de température et de pression, **K** n'absorbe qu'une seule molécule de H_2 .

Son oxydation par $KMnO_4$ en solution concentrée et à chaud donne, un seul composé : l'acide benzoïque C_6H_5-COOH .

1 – À partir de ces données, déduire la formule semi-développée de **K**. Quel type d'isomérisie présente-t-il?

Pour déterminer totalement sa structure, on soumet **K** aux réactions suivantes:



2 – Déduire, à partir de ces données expérimentales, les structures spatiales de **K**, **L**₁ et **L**₂.

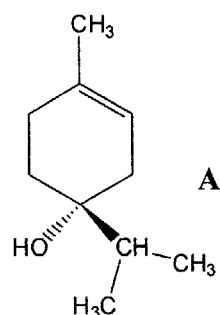
3 – Détailler le mécanisme de l'étape $(L_1 + L_2) \rightarrow M$. Expliquer pourquoi **M** est achiral.

4 – Dessiner la projection de Fischer de **M**.

5 - Donner la représentation de Cram de **N**₁ et de **N**₂.

Problème : (8,5 pts).

Le (+)-1-terpinen-4-ol désigné par **A**, est le nom usuel du composé représenté ci-contre et qui se trouve dans l'huile essentielle de la noix de muscade.



1 – En détaillant la classification des substituants du centre asymétrique de cette molécule, préciser sa configuration absolue (R ou S).

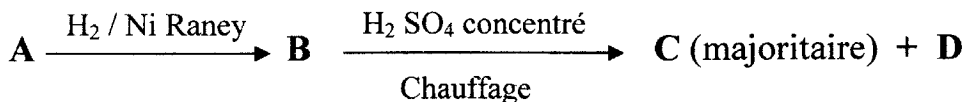
2 – Donner le nom systématique complet de **A**.

Tournez la page S.V.P.

3 – Que signifie le terme (+) dans le nom usuel de cette molécule?

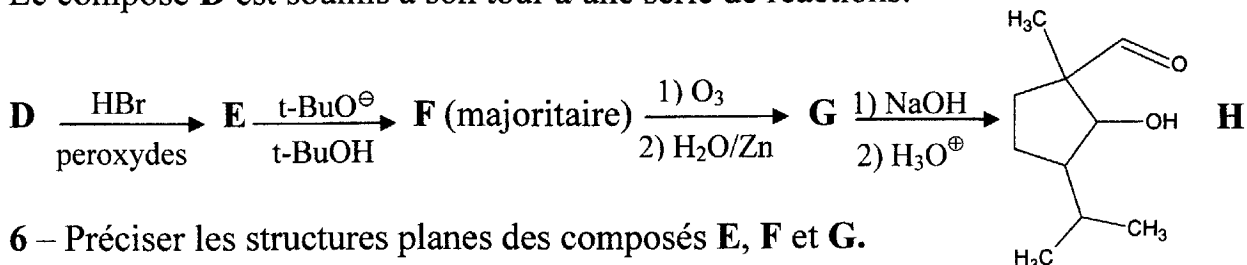
4 – Quel serait le nom complet de son énantiomère?

On soumet A à la suite réactionnelle suivante:



5 – Donner la structure de B et détailler le mécanisme de formation de C et D.

Le composé D est soumis à son tour à une série de réactions:



6 – Préciser les structures planes des composés E, F et G.

7 – Justifier l'obtention de F en majorité. Quelle est la structure du produit minoritaire? Suggérer un réactif avec lequel ces proportions seraient inversées.

8 – Comment se nomme la réaction aboutissant à H? Détailler son mécanisme.

9 – À côté du produit H il se forme un deuxième produit cyclique I. Donner sa structure ainsi que le mécanisme de sa formation.

10 – Sans les dessiner, dire combien de stéréoisomères optiques peuvent correspondre à la structure de E.

Parmi ces stéréoisomères, il existe un conformère que l'on désignera par E₁ et qui possède l'énergie la plus basse.

11 – Donner une représentation spatiale de E₁ à l'aide d'un dessin en perspective.

On donne :

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

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE.

FIN DE L'ÉPREUVE.