



Concours Physique-Chimie
Correction de l'épreuve de CHIMIE INORGANIQUE

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

I-1) Configuration électronique de l'atome de silicium : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^2$.	0,25
I-2) silicium : 3 ^{ème} période et 14 ^{ème} colonne.	0,25
I-3) Masse molaire de Si : $M = 28 \times 0,922 + 29 \times 0,047 + 30 \times 0,031 = 28,11 \text{ g.mol}^{-1}$.	0,5
I-4) Schémas de Lewis de Si excité (tétravalent) et de F ($1s^2 2s^2 2p^5$ monovalent) :	
$ \bar{\text{Si}} \cdot \longrightarrow \cdot \overset{\star}{\text{Si}} \cdot \quad ; \quad \bar{\text{F}} \cdot$	
Espèce	SiF ₄ SiF ₅ ⁻ SiF ₆ ²⁻
Schéma de Lewis	
	0,25 0,25 0,25
I-5) Le type VSEPR de SiF ₄ est AX ₄ : il s'agit donc d'une molécule tétraédrique.	0,25
SiF ₅ ⁻ est un ion de géométrie bipyramidale à base triangulaire car il est de type AX ₅ .	0,25
SiF ₆ ²⁻ est de type AX ₆ , il s'agit donc d'un ion de structure octaédrique.	0,25

Partie II : Etude cristallographique de Si et de SiC : (7,0 pts).

II-1) La structure de Si est de type diamant, donc les atomes décrivent un réseau cubique à faces centrées et occupent également la moitié des sites tétraédriques du cfc. On a alors la projection suivante sur le plan (001) :		0,5
II-2) Les atomes de silicium sont en contact selon les diagonales du cube, d'où :	$2 R_{\text{Si}} = \frac{a\sqrt{3}}{4} ; \text{ soit } : a = \frac{8 R}{\sqrt{3}} = \frac{8 \times 1,20}{\sqrt{3}} = 5,54 \text{ \AA}.$	1
II-3) La compacité est la proportion de volume réellement occupé par la matière :	$\zeta = \frac{V_{\text{atomes}}}{V_{\text{maille}}} = \frac{Z \times V_{\text{atome}}}{V_{\text{maille}}} \text{ avec } : Z = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 \times 1 = 8 \text{ atomes de silicium/maille ;}$	0,25

$$V_{\text{atome}} = \frac{4\pi R^3}{3} \text{ et } V_{\text{maille}} = a^3 \Rightarrow \zeta = \frac{\pi\sqrt{3}}{16} = 0,34.$$

0,5

II-4) La masse volumique de Si :

0,25

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3} = \frac{8 \times 28,1 \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} \times (5,54)^3 \times 10^{-30}} = 2,20 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 2,20 \text{ g.cm}^{-3}.$$

0,5

II-5) 4 atomes de Si occupent des sites tétraédriques, donc $R_t = R_{Si} = a \frac{\sqrt{3}}{8} = 1,20 \text{ \AA}$.
 Les sites octaédriques sont situés au centre du cube et aux milieux des arêtes, donc pour une arête, on a : $a = 2 R_{Si} + 2 R_o$, soit : $R_o = \frac{a}{2} - 2 R_{Si} = \frac{a(4-\sqrt{3})}{8} = 1,57 \text{ \AA}$.

0,5

0,75

II-6) a) Le silicium et le carbone appartiennent à la même colonne. Or dans une colonne, l'électronégativité diminue du haut vers le bas. Le carbone est donc plus électronégatif que le silicium, la liaison Si - C est alors polarisée ; le carbone constitue le pôle négatif et le silicium le pôle positif.

0,5

0,25

II-6) b) Le carbone occupe des sites tétraédriques ; d'où une coordinence 4.

0,25

De même Si occupe des sites tétraédriques ; d'où une coordinence 4.

0,25

II-6) c) On a tangence selon les diagonales du cube, donc :

$$a \times \frac{\sqrt{3}}{4} = (R_{Si} + R_C) \Rightarrow a = (R_{Si} + R_C) \times \frac{4}{\sqrt{3}} = 4,62 \text{ \AA}.$$

1

II-6) d) Masse volumique du carbure de silicium :

$$\rho = \frac{Z \times M}{N_A \times a^3} = \frac{4 \times (28,1 + 12) \times 10^{-3}}{6,023 \times 10^{23} \times (4,62)^3 \times 10^{-30}} = 2,70 \times 10^3 \text{ kg.m}^{-3} = 2,70 \text{ g.cm}^{-3}.$$

0,5

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

III-1) L'approximation d'Ellingham consiste à négliger les variations avec la température de l'enthalpie standard $\Delta_r H^\circ$ et l'entropie standard $\Delta_r S^\circ$ d'une réaction en l'absence de changement d'état physique des réactifs et des produits.

0,5

L'intérêt de cette approximation est de linéariser la fonction $\Delta_r G^\circ = f(T)$.

0,25

III-2) Pour $T = 300 \text{ K}$, l'enthalpie libre standard de la réaction d'oxydation du silicium est : $\Delta_r G^\circ_1 = -910,9 + 0,182 \times 300 = -856,3 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

0,25

La loi d'action de masse : $\Delta_r G^\circ_1 = -RT \ln K^\circ_1 \Rightarrow K^\circ_1 = \exp\left(\frac{-\Delta_r G^\circ_1}{RT}\right) = 9,87 \times 10^{148}$

0,5

Or $K^\circ_1 = \frac{p^0}{p_{O_2 \text{ éq}}} \Rightarrow p_{O_2 \text{ éq}} = p^0 \exp\left(\frac{\Delta_r G^\circ_1}{RT}\right) \cong 10^{-149} \text{ bar}$.

0,25

III-3) Puisque la pression partielle du dioxygène dans l'air est égale à 0,2 bar ; donc très supérieure à la pression minimale d'oxydation ; dans la nature on trouvera le silicium toujours sous une forme oxydée.

0,25

0,25

III-4) La réduction de la silice par l'aluminium est possible spontanément lorsque l'enthalpie libre standard de la réaction est de signe négatif ; ou encore tant que la droite d'Ellingham du couple Al_2O_3/Al est en dessous de celle du couple SiO_2/Si .

Les expressions $\Delta_r G^\circ = f(T)$ montrent qu'il en est toujours ainsi, donc l'aluminium est susceptible de réduire la silice dans tout l'intervalle de température considéré. **0,75**

III-5) Pour la réaction d'oxydoréduction : $4/3 \text{ Al} + \text{SiO}_2 \rightleftharpoons 2/3 \text{ Al}_2\text{O}_3 + \text{Si}$, on a :
 $\Delta_r H^\circ = -1115,5 + 910,9 = -204,6 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $T \leq 632 \text{ K}$
 $\Delta_r H^\circ = -1130,0 + 910,9 = -219,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour $T \geq 632 \text{ K}$
 $\Delta_r H^\circ$ étant négatif, donc K° augmente lorsque T diminue et inversement. **0,25**
 Une élévation de température défavorise donc la réduction de SiO_2 par Al . **0,25**

Partie IV : Solubilité de SiO_2 amorphe : (4,5 pts).

IV-1) $\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ **0,25**
 $\text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + \text{H}_3\text{O}^+$ **0,25**

IV-2) Pour chaque couple acide/base de constante d'acidité K_a : l'espèce acide est prédominante pour $\text{pH} < \text{p}K_a$ et l'espèce basique dans le domaine $\text{pH} > \text{p}K_a$. D'où :

Domaine de pH	pH < 9,5	9,5 < pH < 12,6	pH > 12,6
Espèce prédominante	H_4SiO_4	H_3SiO_4^-	$\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$

0,75

IV-3) $\text{pH} < 9,5$: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_4\text{SiO}_4$ **0,25**
 $9,5 < \text{pH} < 12,6$: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 3 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$ **0,25**
 $\text{pH} > 12,6$: $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{SiO}_4^{2-} + 2 \text{H}_3\text{O}^+$ **0,25**

IV-4) La masse molaire de l'acide silicique est : $M = 4 + 28,1 + 64 = 96,1 \text{ g.mol}^{-1}$.
 La concentration de l'acide dans l'eau est donc : $C = \frac{15 \times 10^{-3}}{96,1} = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$. **0,25**
 Monoacide faible : si on néglige les protons provenant de l'autoprotolyse de l'eau et si le coefficient de dissociation de l'acide est négligeable devant 1, on aura :

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \text{p}K_a - \frac{1}{2} \log_{10} C = 4,75 + 1,90 = 6,65.$$
 0,25
 Cette valeur montre que la réaction d'autoprotolyse de l'eau ne peut pas être négligée, d'où :

$$\text{H}_4\text{SiO}_4 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{SiO}_4^- + \text{H}_3\text{O}^+$$

t = 0	C	0	$10^{-7} \approx 0$
t _{éq}	$C(1-\alpha) \approx C$	C α	h

 avec : $K_a = \frac{h \times C\alpha}{C} = h\alpha$; soit : $\alpha = \frac{K_a}{h}$ et $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{K_e}{h}$. L'électroneutralité s'écrit : $h = C \times \frac{K_a}{h} + \frac{K_e}{h}$; d'où : $h^2 = K_e + K_a \times C = 5,93 \times 10^{-14}$ et $h = 2,43 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ **0,5**
 donc : $\text{pH} = 6,61$.

IV-5) $[\text{H}_3\text{O}^+] = 10^{-\text{pH}} = 2,43 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$. **0,25**
 $[\text{HO}^-] = \frac{K_e}{[\text{H}_3\text{O}^+]} = \frac{10^{-14}}{2,43 \times 10^{-7}} = 4,12 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$. **0,25**

$\text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \Rightarrow \frac{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]}{[\text{H}_4\text{SiO}_4]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} = 10^{-2,89}$ donc : $\alpha \ll 1$.	0,25
$[\text{H}_4\text{SiO}_4] \approx C = 1,56 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ et $[\text{H}_3\text{SiO}_4^-] = C\alpha = 2,00 \times 10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25
Pour la deuxième acidité : $\frac{[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}]}{[\text{H}_3\text{SiO}_4^-]} = 10^{\text{pH}-\text{pK}_a} = 10^{-5,99}$ donc $\alpha \ll 1$.	
soit : $[\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}] = 2,00 \times 10^{-13} \text{ mol.L}^{-1}$.	0,25
IV-6) Les valeurs des différentes concentrations confirment que l'hypothèse qui consiste à ne tenir compte que de la première acidité est bien justifiée et qu'il est nécessaire de tenir compte de la réaction d'autodissociation de l'eau.	0,25

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

V-1) On a les nombres d'oxydation du silicium :

Espèce	Si(s)	SiO(s)	SiO ₂ (s)	
Nombre d'oxydation	zéro	+ II	+ IV	0,25

V-2) Couple SiO₂(s)/SiO(s) : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{SiO}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})/\text{SiO}(\text{s})) - 0,06 \text{ pH} = - 0,97 - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

Couple SiO(s)/Si(s) : $\text{SiO}(\text{s}) + 2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ(\text{SiO}(\text{s})/\text{Si}(\text{s})) - 0,06 \text{ pH} = - 0,81 - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

Couple SiO₂(s)/Si(s) : $\text{SiO}_2(\text{s}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{Si}(\text{s}) + 2 \text{H}_2\text{O}$

$$E = E^\circ(\text{SiO}_2(\text{s})/\text{Si}(\text{s})) - 0,06 \text{ pH} = - 0,89 - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

V-3) Les potentiels des deux premiers couples montrent que SiO(s) est à la fois l'oxydant le plus fort et le réducteur le plus fort : donc cette espèce n'est pas stable. On assiste à la réaction de dismutation suivante : $2 \text{SiO}(\text{s}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + \text{Si}(\text{s})$.

0,25

V-4) Couple H⁺/H₂(g) : $2 \text{H}^+ + 2 \text{e}^- \rightleftharpoons \text{H}_2(\text{g})$

$$E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})} = E_{\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})}^\circ - 0,03 \log \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\circ} - 0,06 \text{ pH} = - 0,06 \text{ pH.}$$

0,25

0,25

Couple O₂(g)/H₂O : $\text{O}_2(\text{g}) + 4 \text{H}^+ + 4 \text{e}^- \rightleftharpoons 2 \text{H}_2\text{O}$

$$E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}}^\circ + \frac{0,06}{4} \log \frac{p_{\text{O}_2}}{p^\circ} - 0,06 \text{ pH} = 1,23 - 0,06 \text{ pH.}$$

V-5) Les seules espèces stables dans l'eau sont Si(s) et SiO₂(s) ; soit le couple SiO₂(s)/Si(s) dont le potentiel est : $E = - 0,89 - 0,06 \text{ pH}$. Pour pH = 3 ; on a :

Couple redox	H ⁺ /H ₂ (g)	O ₂ (g)/H ₂ O	SiO ₂ (s)/Si(s)
E (V)	-0,18	+ 1,05	-1,07

Ces valeurs montrent que le silicium peut être oxydé en SiO₂ par l'eau et par O₂ dissous dans la solution de pH égal à 3.

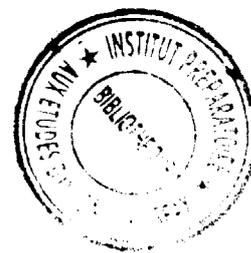
0,5

V-6) Puisque le silicium ne réagit pas avec une solution aqueuse aérée de pH = 3, donc il s'agit d'un blocage d'ordre cinétique.

0,25

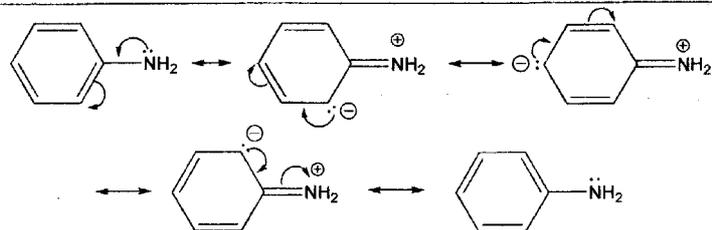


Concours Physique - Chimie
Correction de l'Epreuve de Chimie Organique

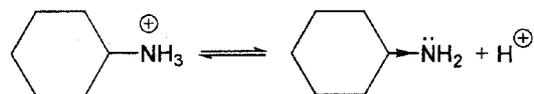


Exercice I : 8 points

Question	Correction	Barème
1- a-1	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\text{CH}_2}{\text{C}}}=\overset{\oplus}{\text{CH}}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\text{CH}_3}{\underset{\oplus}{\text{C}}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>C'est le plus stable par effet +I des deux méthyles sur le carbocation</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}=\text{CH}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Moins stable, effet +I d'un méthyle seulement</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-a-2	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{CH}=\text{CH}_2$ <p>Instable par effet +I du groupement hydrocarboné</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}-\text{C}=\text{CH}-\text{CH}_3 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\ominus}{\text{O}}=\text{C}-\overset{\ominus}{\text{C}}\text{H}-\text{CH}_3$ <p>Stable par effet mésomère</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-a-3	$\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_2 \longleftrightarrow \text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{O}}=\text{CH}_2$ <p>Stable par effet mésomère</p> $\text{H}_3\text{C}-\overset{\oplus}{\text{O}}-\text{CH}_2-\text{CH}_2$ <p>Instable par effet -I de l'oxygène</p>	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-a-4	$\text{C}_6\text{H}_{11}-\overset{\ominus}{\text{O}}$ <p>Instable par effet +I du cyclohexyle</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5=\overset{\ominus}{\text{O}}$ <p>Stable par effet mésomère</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}} \longleftrightarrow \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{O}}$	Classification: 0,5 pt Justification: 0,5 pt
1-b	<p>Pour le premier acide, l'équilibre acido-basique s'écrit:</p> $\text{C}_6\text{H}_5-\overset{\oplus}{\text{N}}\text{H}_3 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5-\overset{\ominus}{\text{N}}\text{H}_2 + \text{H}^{\oplus}$ <p>La base conjuguée est faible à cause de la délocalisation du doublet libre de l'azote. Il lui correspond donc l'acide au pKa le plus faible : 4,6</p>	



Le deuxième acide, lui correspond une base conjuguée forte par effet +I du groupement cyclohexyle. C'est donc un acide faible: $pK_a = 11,2$.

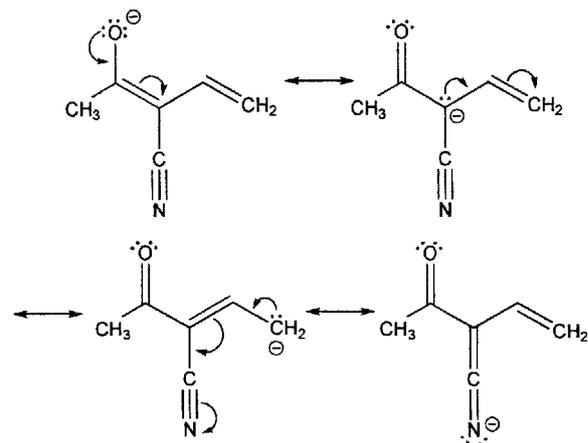


Attribution:
0,5 pt

Justification:
(1+0,5) =
1,5 pt

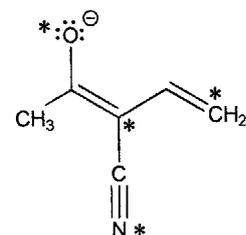
2-a

Il existe 4 formes limites pour Y^\ominus :



(4x0,25)=
1 pt

2-b



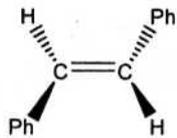
(4x0,25)=
1 pt

Exercice II : 3,5 points

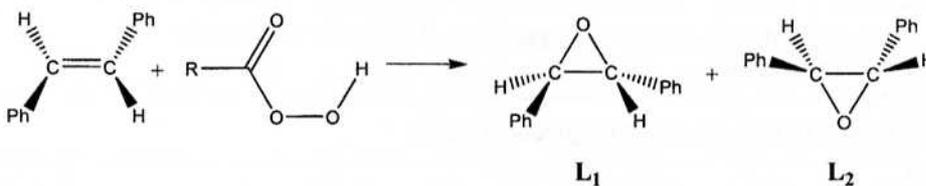
Question	Correction	Barème
1	<ul style="list-style-type: none"> - K de formule brute ($C_{14}H_{12}$) décolore une solution de Br_2 dans le CCl_4 : <i>présence d'insaturation(s) double ou triple</i> - K n'absorbe qu'une seule molécule de H_2 : <i>indique la présence d'un alcène</i> - l'oxydation forte de K donne un produit unique : l'acide benzoïque, <i>ceci indique que K est un alcène symétrique</i> <i>de la forme : $Ph-CH=CH-Ph$</i> - Il peut donc présenter une isomérisation géométrique Z ou E. 	<p>0,5 pt</p> <p>0,25 pt</p>

L'oxydation ménagée de **K** aboutissant par une addition syn à un mélange racémique, indique que l'alcène de départ est de configuration "E".
Ceci est confirmé par l'étape aboutissant à **M** qui est un composé unique, achiral, ne pouvant être obtenu que par l'ouverture de l'époxyde trans.

K est donc de configuration "E"



La réaction d'obtention de **L**₁ et **L**₂:

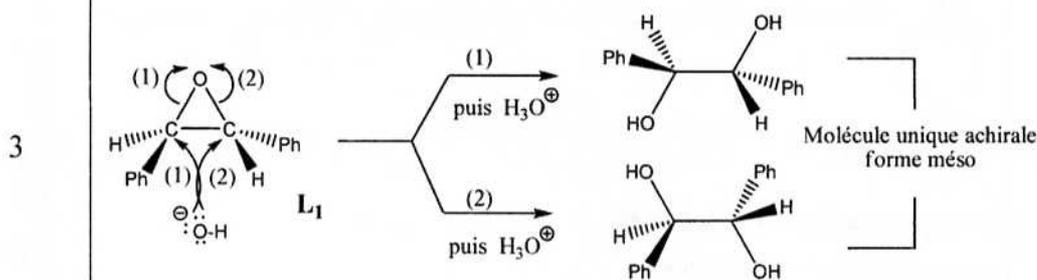


0,5 pt

L₁ : 0,25 pt

L₂ : 0,25 pt

Mécanisme d'obtention de **M** à partir de **L**₁ et **L**₂



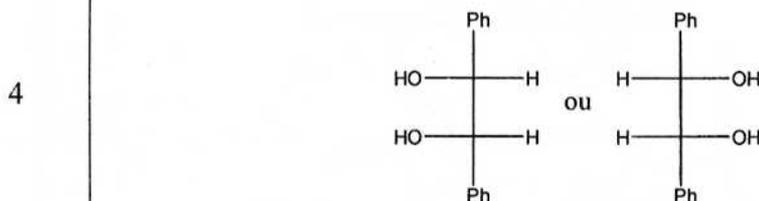
mécanisme

0,5 pt

Forme méso
0,25 pt

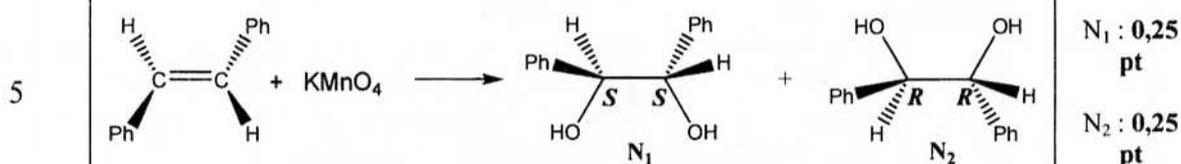
La réaction avec **L**₂ conduit aux mêmes produits

Projection de Fischer de **M**:



0,5 pt

La représentation de Cram de **N**₁ et **N**₂

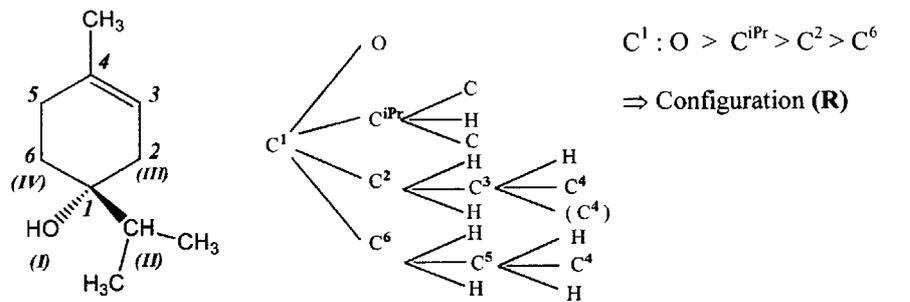
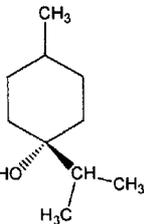
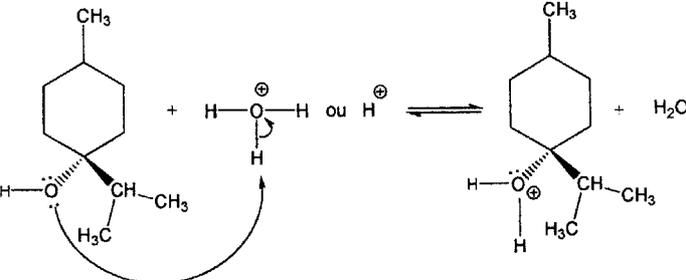
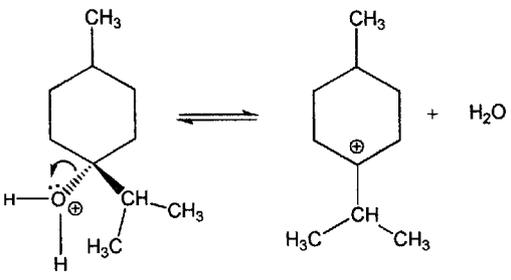


N₁ : 0,25 pt

N₂ : 0,25 pt

N₁ et **N**₂ forment un mélange racémique de deux énantiomères

Problème : 8,5 points

Question	Correction	Barème
1	 <p style="margin-left: 400px;">$C^1 : O > C^{iPr} > C^2 > C^6$ \Rightarrow Configuration (R)</p>	<p>Classement de CIP: 0,5 pt</p> <p>Configuration: 0,5 pt</p>
2	<p>(+)-(R)-1-isopropyl-4-méthylcyclohex-3-énol</p>	<p>Nom: 0,25 pt</p>
3	<p>(+) : signe du pouvoir rotatoire spécifique, il s'agit d'un énantiomère dextrogyre.</p>	<p>0,25 pt</p>
4	<p>(-)-(S)-1-isopropyl-4-méthylcyclohex-3-énol</p>	<p>0,25 pt</p>
5	<p>Structure de B:</p>  <p>mécanisme de formation de C et D: - alcool tertiaire \rightarrow mécanisme E1</p> <p>Étape 0 :</p>  <p>Étape 1 :</p> 	<p>0,25 pt</p> <p>Mécanisme 1 pt</p>

	<p>Étape 2:</p> <p>Structures de (C) : 0,5 pt (D) : 0,5 pt Majoritaire: 0,25 pt</p>	
6	<p>Structures planes des composés E, F et G</p> <p>Structures de (E) : 0,5 pt (F) : 0,5 pt (G) : 0,5 pt</p>	
7	<ul style="list-style-type: none"> • $t\text{-BuO}^\ominus$ étant une base encombrée, l'alcène majoritairement formé est le moins substitué. • Produit minoritaire : le composé D • Exemple de réactif: MeONa dans MeOH 	<p>0,25 pt 0,25 pt 0,25 pt</p>
8	<p>Réaction aboutissant à H : Aldolisation ou condensation de Claisen</p> <p>Mécanisme 0,5 pt</p>	
9	<p>Mécanisme 0,5 pt Structure de (I) : 0,25 pt</p>	
10	<p>(E) 3 centres chiraux : $2^3 = 8$ stéréoisomères</p>	0,25 pt
11	<p>(E₁) ou son énantiomère</p>	0,25 pt