



**Concours Physique - Chimie  
Epreuve de Chimie**

**Date : Mardi 03 juin 2008** **Heure : 8<sup>h</sup>** **Durée : 3h** **Nombre de pages : 6**

**PARTIE A : CHIMIE INORGANIQUE**

<b>Barème/20</b>	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**

<b>Barème/20</b>	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  $R_{Si} = 1,20 \text{ Å}$  et du carbone  $R_C = 0,80 \text{ Å}$ .
- 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	$\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2(\text{g})$	$\text{O}_2(\text{g})/\text{H}_2\text{O}$	$\text{SiO}_2(\text{s})/\text{SiO}(\text{s})$	$\text{SiO}(\text{s})/\text{Si}(\text{s})$
$E^\circ$ (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 :

$^{28}\text{Si}$  : 92,2 % (pourcentage molaire) ;  $^{29}\text{Si}$  : 4,7 % et  $^{30}\text{Si}$  : 3,1 %.

Calculer la masse molaire atomique (à 0,01 g.mol<sup>-1</sup> près) de l'élément silicium.

**I-4)** Préciser la formule de Lewis de chacune des espèces :  $\text{SiF}_4$ ,  $\text{SiF}_5^-$  et  $\text{SiF}_6^{2-}$ .

**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  $\text{SiC}$ . Son réseau cristallin est identique à celui de la blende ( $\text{ZnS}$ ) 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  $\text{SiC}$ .

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

L'oxyde de silicium  $\text{SiO}_2$ , appelé silice se présente sous diverses formes allotropiques.

Dans l'approximation d'Ellingham, les enthalpies libres standard (en  $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) 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  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  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  $\text{H}_4\text{SiO}_4$  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  $15 \text{ mg.L}^{-1}$ , en ne tenant compte que de la première acidité de  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ .

**IV-5)** Calculer les concentrations des espèces  $\text{H}_4\text{SiO}_4$ ,  $\text{H}_3\text{SiO}_4^-$  et  $\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}_3\text{O}^+$  et  $\text{HO}^-$  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 ?

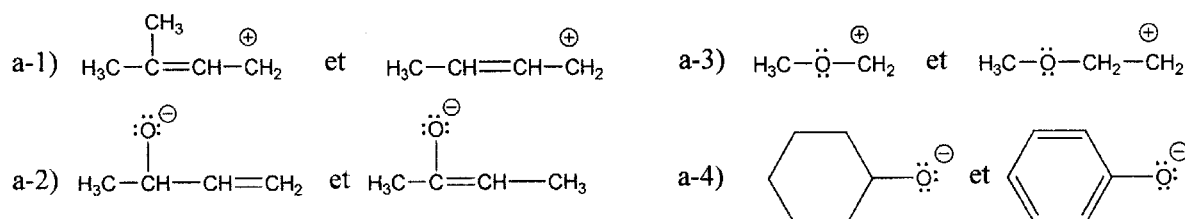
## FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE.

### PARTIE B : CHIMIE ORGANIQUE

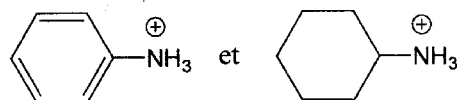
#### Exercice I : (8,0 pts).

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

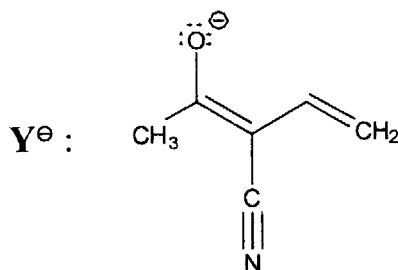
a) désigner l'intermédiaire le plus stable pour chacun des couples suivants :



b) attribuer les valeurs de  $\text{pK}_a$  4,60 et 11,2 à ces deux acides.



2 - Soit la base  $\text{Y}^\ominus$  :



a) Dessiner toutes les formes limites de  $\text{Y}^\ominus$ .

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

## Exercice II : (3,5 pts).

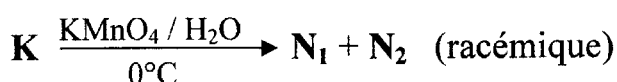
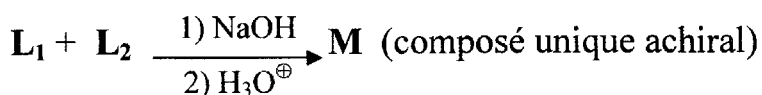
Un composé organique désigné par **K** de formule brute ( $C_{14}H_{12}$ ) décolore rapidement une solution de  $Br_2$  dans le  $CCl_4$ .

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'isomérisme 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<sub>1</sub>** et **L<sub>2</sub>**.

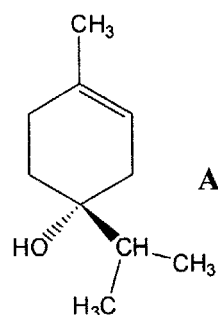
3 – Détailler le mécanisme de l'étape  $(L_1 + L_2) \rightarrow M$ . Expliquer pourquoi **M** est achiral.

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

5 - Donner la représentation de Cram de **N<sub>1</sub>** et de **N<sub>2</sub>**.

## 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).

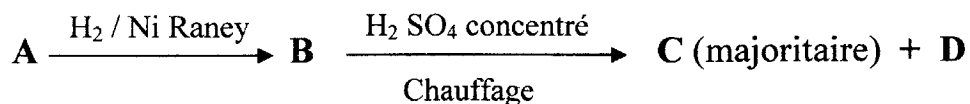
2 – Donner le nom systématique complet de **A**.

*Tournez la page S.V.P.*

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

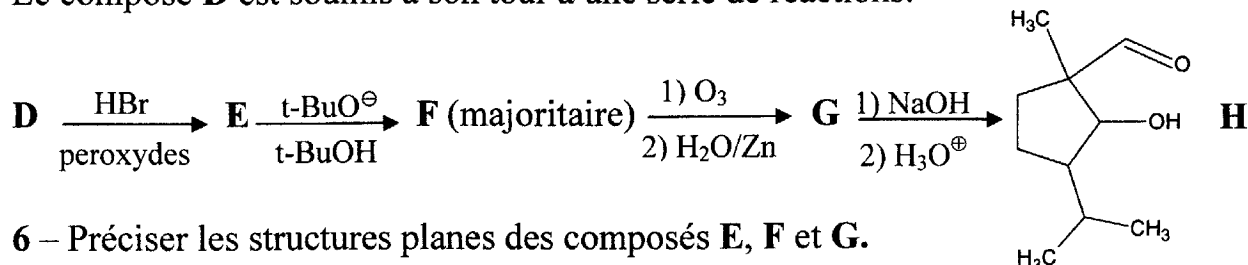
4 – Quel serait le nom complet de son énantiomère?

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 E<sub>1</sub> et qui possède l'énergie la plus basse.

11 – Donner une représentation spatiale de E<sub>1</sub> 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.**