



BAREME DU SUJET PC (CHIMIE INORGANIQUE)

		Note	Total
Problème I : Atomistique	1-a)	0.25	2.25
	1-b)	0.25	
	1-c)	0.25	
	2-a)	0.5	
	2-b)	0.25	
	2-c)	0.25	
	3)	0.25	
	4)	0.25	
Problème II : Cristallographie	1)	0.5	2.75
	2)	0.25	
	3-a)	0.5	
	3-b)	0.5	
	4)	0.25	
	5)	0.25	
	6)	0.5	
Problème III : Binaire	1)	0.25	3.75
	2)	0.25	
	3)	0.5	
	4-a)	0.5	
	4-b)	0.5	
	5-a)	0.5	
	5-b)	0.75	
	5-c)	0.5	
Problème IV : pH	1)	0.25	3.25
	2)	0.5	
	3)	0.25	
	3-a)	0.25	
	3-b)	0.25	
	3-c)	0.5	
	4)	0.75	
	5)	0.5	



PROBLÈME I :

1)

1-a) ${}_{15}\text{P} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3$

0,25

1-b) 3^{ème} ligne 15^{ème} colonne.

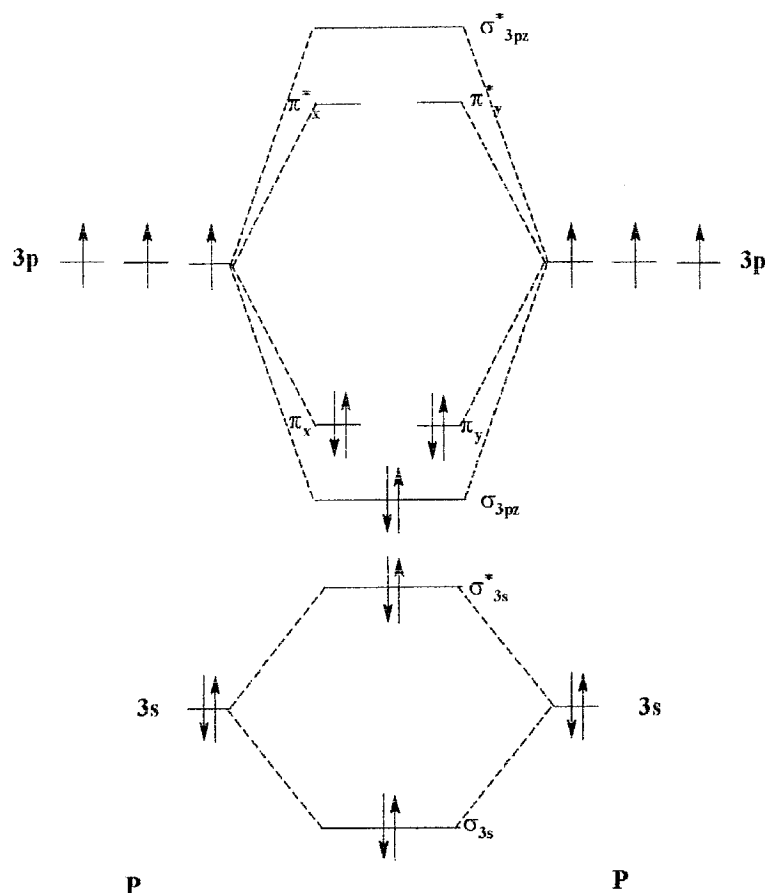
0,25

1-c) Le nombre d'électrons de valence = 5

0,25



2-a)



0,5

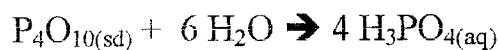
2-b) La configuration électronique de la molécule P_2 : $\sigma_{3s}^2 \sigma_{3s}^{*2} \sigma_{3pz}^2 \pi_x^2 \pi_y^2$

0,25

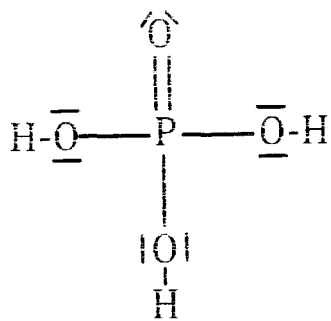
2-c) P_2 est diamagnétique, car tous les électrons sont appariés (pas d'électrons célibataires).

0,25

3)



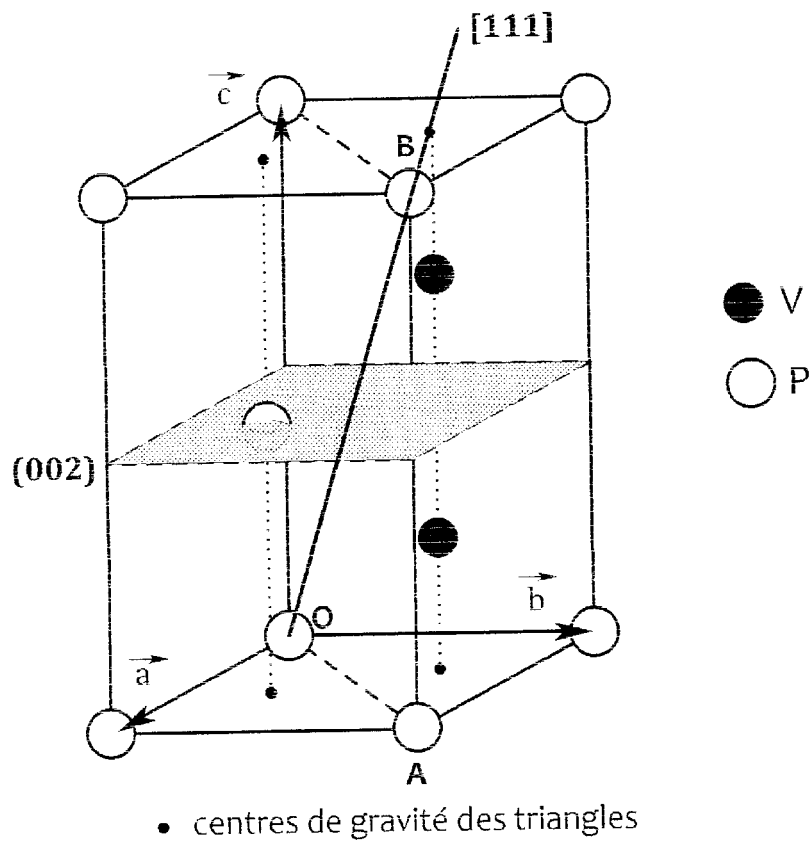
0,25



0,25

PROBLEME II : CRISTALLOGRAPHIE

1-4-5)



0,5

2)

$$n_{\text{atom}}(\text{V}) = 8 \times \frac{1}{8} + 1 = 2$$

$$n_{\text{atom}}(\text{P}) = 2$$

$$n_{\text{gl}} = 2(\text{VP})$$

0,25

3-a) La densité de VP :

$$d = \frac{\rho}{\rho_{\text{eau}}} = \frac{n_{\text{gf}}(\text{VP}) \times M_{\text{VP}}}{N_A \times a^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times \rho_{\text{eau}}} \quad 0,25$$

$$d = \frac{2 \times (50,94 + 30,97)}{6,023 \times 10^{23} \times (3,18 \times 10^{-8})^2 \times 6,22 \times 10^{-8} \times \frac{\sqrt{3}}{2} \times 1} = 4,99 \quad 0,25$$

3-b) Le volume molaire :

$$\rho = \frac{m}{V} = \frac{n \times M}{V} = \frac{M}{V_m} \quad 0,25$$

$$V_m = \frac{M}{\rho}$$

$$V_m = \frac{(50,94 + 30,97)}{4,99} = 16,42 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \quad 0,25$$

4) La trace du plan de la famille (002), voir figure ci-dessus.

0,25

5) La rangée [111] voir figure ci-dessus.

0,25

6) Distance qui sépare deux atomes consécutifs de cette rangée :

Considérons le triangle \widehat{OAB} rectangle en A : $OA^2 + AB^2 = OB^2$ 0,25

$$a^2 + c^2 = OB^2$$

$$OB = \sqrt{a^2 + c^2}$$

$$OB = \sqrt{3,18^2 + 6,22^2} = 6,99 \text{ Å} \quad 0,25$$

PROBLEME III : DIAGRAMME BINAIRE EAU-ACIDE PHOSPHORIQUE

1) La fraction massique de l'acide phosphorique s'écrit :

$$W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{H}_2\text{O}} + m_{\text{H}_3\text{PO}_4}} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}} + n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}$$

$$W_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times 98}{n_{\text{H}_2\text{O}} \times 18 + n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times 98} = \frac{98}{n \times 18 + 98} = 0,916$$

$$98 = 0,916 \times (n \times 18 + 98)$$

$$n = \frac{1}{2}$$

D'où la formule $\text{H}_3\text{PO}_4, 1/2 \text{ H}_2\text{O}$.

0,25

2) C'est un composé défini à fusion congruente.

0,25

3)

Domaine (1)	domaine (2)	domaine (3)
liquide	liquide + eau solide	acide phosphorique solide + composé défini solide.

0,5

4)

4-a) A la température = $-84,6^{\circ}\text{C}$ on a trois phases en équilibre pour un domaine de composition compris entre 0 et 91,6% massique en acide phosphorique.

0,5

A la température = $+24,3^{\circ}\text{C}$ on a trois phases en équilibre pour un domaine de composition compris entre 91,6% et 100% massique en acide phosphorique.

4-b) Les deux sont des transformations eutectiques.

nature

0,25

A $\theta = -84,6^{\circ}\text{C}$:

liquide(E_1) = $\text{H}_2\text{O}(\text{sd}) + \text{H}_3\text{PO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}(\text{sd})$

Equat.

0,25

A $\theta = +24,3^{\circ}\text{C}$:

liquide(E_2) = $\text{H}_3\text{PO}_4(\text{sd}) + \text{H}_3\text{PO}_4, 1/2 \text{H}_2\text{O}(\text{sd})$

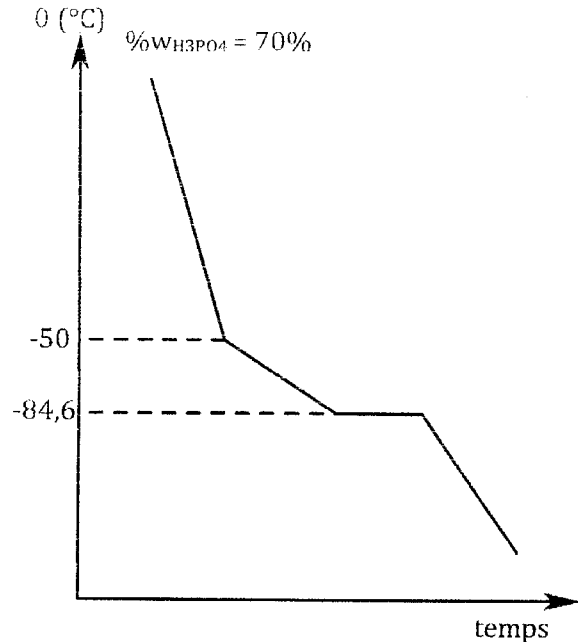
5-a)

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{m_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{m_{\text{H}_3\text{PO}_4} + m_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100$$

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} \times M_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \times M_{\text{H}_2\text{O}}} \times 100$$

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{n_{\text{H}_3\text{PO}_4}}{n_{\text{H}_3\text{PO}_4} + n_{\text{H}_2\text{O}} \times \frac{M_{\text{H}_2\text{O}}}{M_{\text{H}_3\text{PO}_4}}} \times 100$$

$$\%w_{\text{H}_3\text{PO}_4} = \frac{0,0129}{0,0129 + 0,03 \times \frac{18}{98}} \times 100 = 70\%$$



allure

0,25

Temp.

0,25

5-b)

Les phases en équilibre sont : liquide et le composé défini C_1 .

$$\%W_{H_3PO_4}^{liq} = 62,5\% \text{ et } \%W_{H_3PO_4}^{sd} = 91,6\%$$

0,25

Par application de la règle des segments inverses :

$$\frac{m^{liq}}{m^{C_1}} = \frac{MS}{LM} = \frac{91,6 - 70}{70 - 62,5} = 2,88$$

$$m_{tot} = m^{liq} + m^{C_1} = 1520 \text{ g}$$

0,5

$$m^{C_1} = 392 \text{ g et } m^{liq} = 1128 \text{ g}$$

5-c) On observe une seule phase solide pour $\%W_{H_3PO_4} = 91,6\%$.

$$91,6 = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_{H_3PO_4} + m_{H_2O}} \times 100$$

$$\frac{91,6}{100} = \frac{m_{H_3PO_4}}{m_{H_3PO_4} + n_{H_2O} \times M_{H_2O}}$$

$$0,916 \times (m_{H_3PO_4} + n_{H_2O} \times M_{H_2O}) = m_{H_3PO_4}$$

$$m_{H_3PO_4} \times (1 - 0,916) = 0,916 \times n_{H_2O} \times M_{H_2O}$$

$$m_{H_3PO_4} = \frac{0,916 \times n_{H_2O} \times M_{H_2O}}{(1 - 0,916)}$$

$$m_{H_3PO_4} = \frac{0,916 \times 0,03 \times 18}{(1 - 0,916)} = 5,9 \text{ g}$$

0,5

$$m_{H_3PO_4}^{ajouté} = m_{H_3PO_4} - m_{H_3PO_4}^{initial} = 5,9 - 0,0129 \times 98 = 4,64 \text{ g}$$

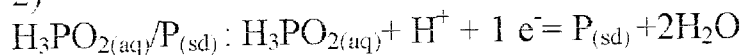
PROBLEME IV: DIAGRAMME POTENTIEL-PH DU PHOSPHORE

1)

+III	H_3PO_3	H_2PO_3^-	HPO_3^{2-}
+I	H_3PO_2	H_2PO_2^-	
0	P		

0,25

2)

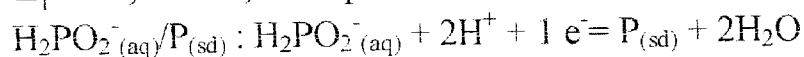


L'équation de Nernst :

$$\begin{aligned} E_1 &= E_1^0 + 0,059 \times \log_{10} \left([\text{H}_3\text{PO}_2] \times [\text{H}^+] \right) \\ &= E_1^0 + 0,059 \times \log_{10} ([\text{H}_3\text{PO}_2]) - 0,059 \times \text{pH} \\ &= E_1^0 + 0,059 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,059 \times \text{pH} \\ &= -0,508 + 0,059 \times \log_{10} (10^{-5}) - 0,059 \times \text{pH} \end{aligned}$$

0,25

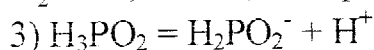
$$E_1 = -0,803 - 0,059 \times \text{pH}$$



$$\begin{aligned} E_2 &= E_2^0 + 0,059 \times \log_{10} \left([\text{H}_2\text{PO}_2^-] \times [\text{H}^+]^2 \right) \\ &= E_2^0 + 0,059 \times \log_{10} ([\text{H}_2\text{PO}_2^-]) - 0,118 \times \text{pH} \\ &= E_2^0 + 0,059 \times \log_{10} (C_{\text{tra}}) - 0,118 \times \text{pH} \\ &= -0,391 + 0,059 \times \log_{10} (10^{-5}) - 0,118 \times \text{pH} \end{aligned}$$

0,25

$$E_2 = -0,686 - 0,118 \times \text{pH}$$



0,25

3-a) non, car dans H_3PO_2 , et H_2PO_2^- le phosphore a le même nombre d'oxydation.

0,25

$$3\text{-b) A l'équilibre statistique on a : } K_a = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-] \times [\text{H}^+]}{[\text{H}_3\text{PO}_2]}$$

0,25

$$3\text{-c) } \text{pH} = \text{pK}_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{H}_2\text{PO}_2^-]}{[\text{H}_3\text{PO}_2]} \right) = \text{pK}_a$$

A $\text{pH} = \text{pK}_a$ on a : $E_1 = E_2$

$$E_1 = E_2$$

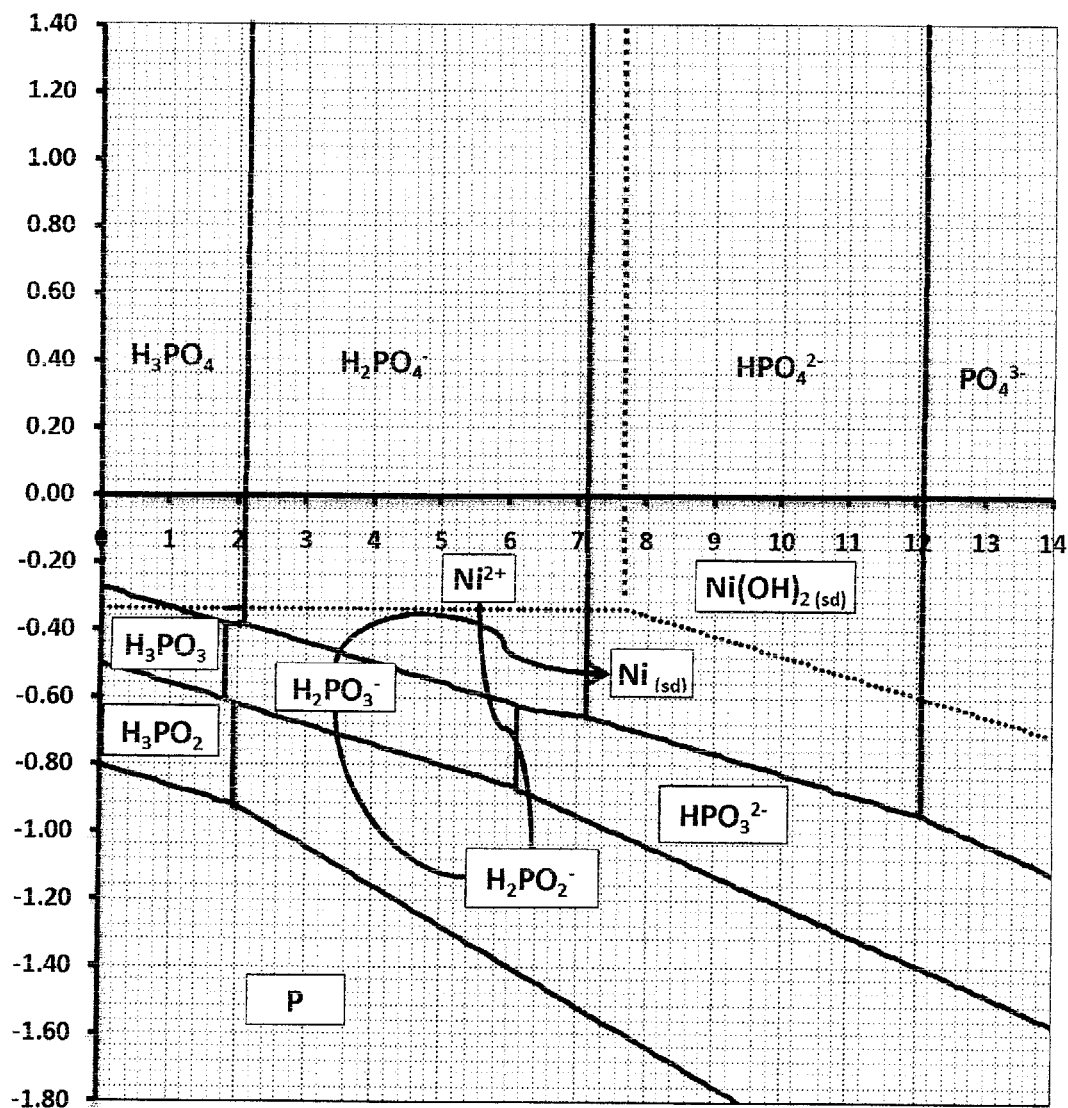
$$-0,803 - 0,059 \times \text{pH} = -0,686 - 0,118 \times \text{pH}$$

$$\text{pH} \times (0,118 - 0,059) = 0,803 - 0,686$$

$$\text{pH} = \frac{(0,803 - 0,686)}{(0,118 - 0,059)} = 1,98 = \text{pK}_a$$

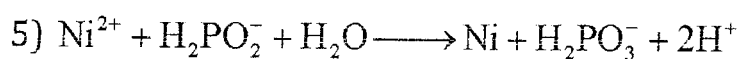
$$K_a = 10^{-1,98}$$

4)



Front.
0,25

Dom.
0,5



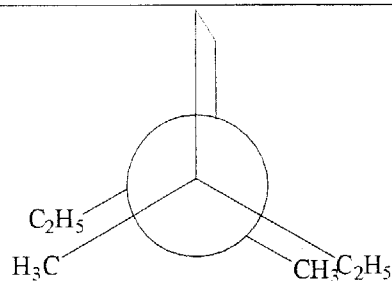
0,5



Concours Physique et Chimie
CORRIGE DE L'EPREUVE DE CHIMIE ORGANIQUE

SOLUTION DE L'EXERCICE 1 (3,00 point):

<p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">A :</p> <p> $C^*[C^*, CH_3, C_2H_5, (CH_2)_{cyc}] > (CH_2)_{cyc}[C^*, (CH_2)_{cyc}, H, H] > -C_2H_5[C^*, CH_3, H, H] > -CH_3[C^*, H, H, H]$ Et $(CH_2)_{cyc}[C^*, (CH_2)_{cyc}, H, H] > -C_2H_5[C^*, CH_3, H, H]$ car pour le rang suivant $(CH_2)_{cyc} > CH_3$ </p>	0,25
<p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">groupe (4) devant le sens de rotation donne l'inverse</p>	0,5 0,5
<p>Le composé présente deux $C^* \rightarrow 2^2 = 4$ stéréoisomères \rightarrow en plus de A nous pouvons envisager les stéréoisomères (1R,2R) ; (1S,2R) et (1R,2S)</p>	0,25
<p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">(R,R)</p> <p style="text-align: center;">Plan de symétrie</p> <p style="text-align: center;"> </p> <p style="text-align: center;">(R,S) (S,R)</p> <p style="text-align: center;">identiques</p> <p style="text-align: center;">méso optiquement inactif</p> <p>Seuls les stéréoisomères (S,S) et (R,R) sont optiquement actifs, les autres stéréoisomères présentent un plan de symétrie qui les rend optiquement inactifs (méso).</p>	0,25 +0,25 0,25



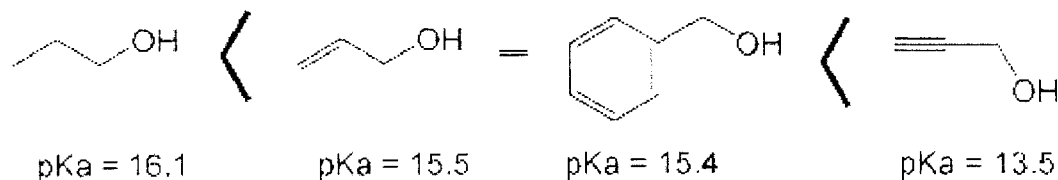
0,25

0,25

La molécule est rigide et ne permet pas de rotation autour de l'axe C¹-C². L'obtention de la configuration anti, par exemple, est impossible ici à moins de rompre le cyclobutane

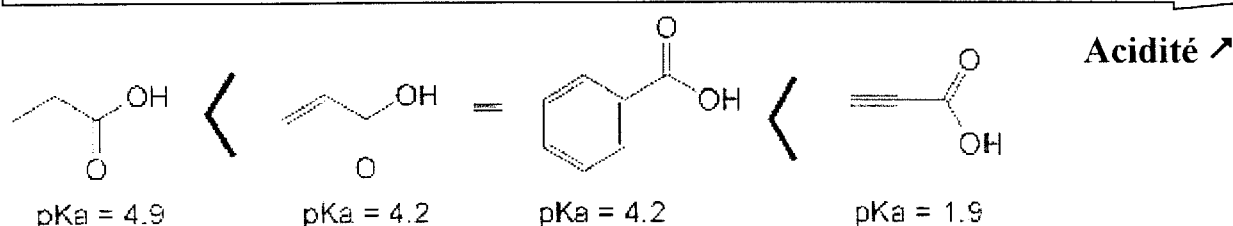
SOLUTION DE L'EXERCICE 2 (4,00 points)

II.1) Pour les deux séries Ai et Bi, l'acidité augmente quand le pKa diminue.

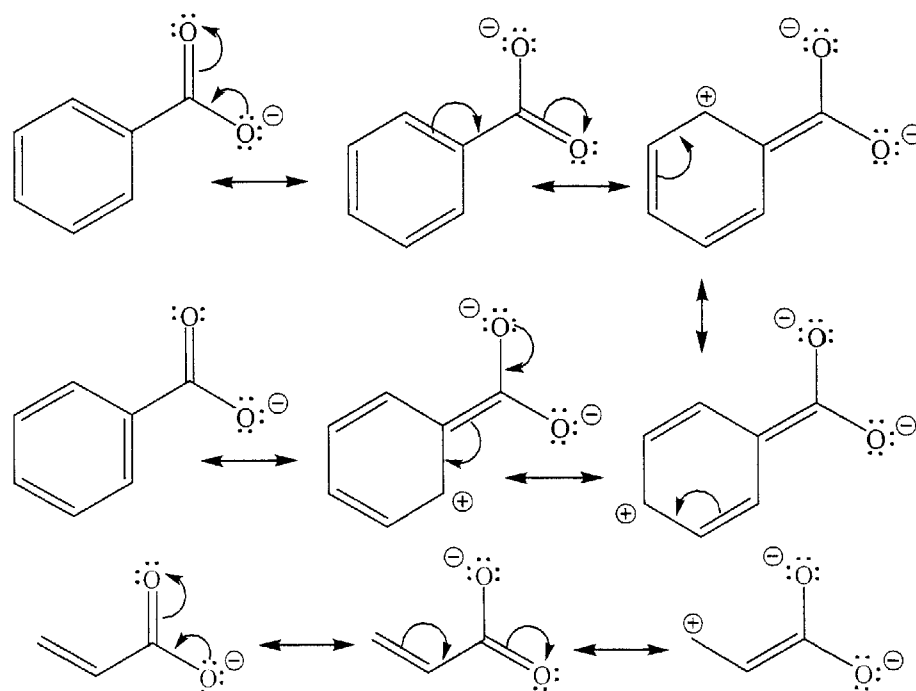


0.5

0.5



II.2)



1.5

0.75

Une triple liaison (c'est-à-dire une hybridation de type sp) induit une plus grande acidité des protons acides à proximité.

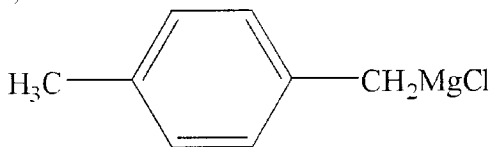
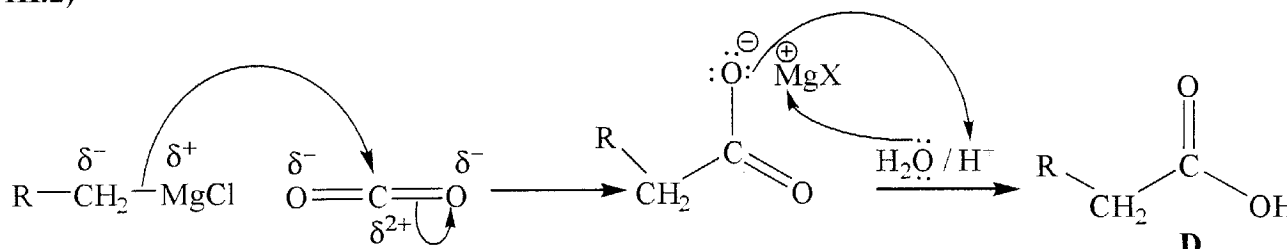
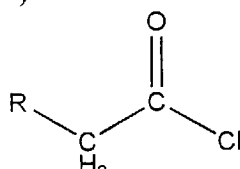
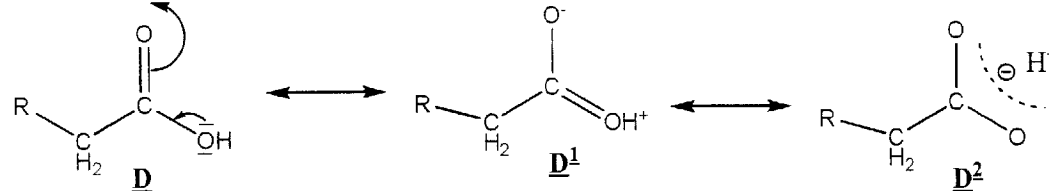
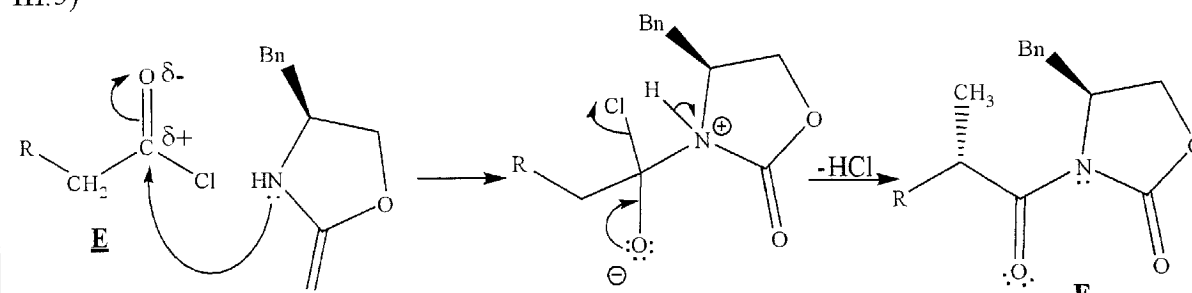
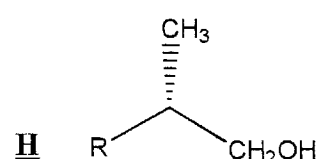
En effet lorsque le caractère s de l'hybridation augmente, le carbone devient plus électro-négatif donc plus attracteur par effet inductif $-I \rightarrow$ l'acidité ↗

0.75

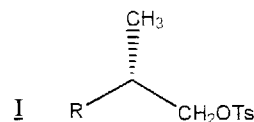


Effet $-I$ ↗ et Acidité ↗

SOLUTION DU PROBLEME (9 points):

<p>III.1)</p>  <p>C : ou R-CH₂-MgCl</p>	0.5
<p>III.2)</p>  <p style="text-align: center;">D</p>	1
<p>III.3)</p>  <p>E</p>	0.5
<p>III.4) La différence de réactivité entre les dérivés D et E est essentiellement due à la différence de l'électrophilie du carbone C=O. En effet plus la charge δ^+ au niveau du carbone lié à l'oxygène est importante plus sa réactivité sera accentuée.</p> <p>Dans le cas d'un acide carboxylique nous avons l'équilibre suivant :</p>  <p>La stabilité des formes limites D¹ et D² atténuent l'électrophilie au niveau du carbone.</p> <p>Dans le cas des chlorures d'acyle un équilibre similaire à D \longleftrightarrow D¹ existe mais avec une durée de vie moins importante de la forme zwitterionique (bi-chargée). Il en résulte une réactivité plus importante vis-à-vis des nucléophile due au caractère électrophile plus prononcé du carbone lié à l'oxygène.</p> <p>Remarque : il est également accepté comme réponse une argumentation se basant sur l'électronégativité du chlore qui accentue l'électropositivité au niveau de la fonction C=O.</p>	0.5
<p>III.5)</p>  <p style="text-align: center;">F</p>	0.75
<p>III.6)</p>  <p>H</p>	0.5

III.7)



0.5

III.8) Le groupement OH est un mauvais nucléofuge.

Par contre, le groupement OTs est un excellent groupement partant (nucléofuge) (contrairement à OH), il est souvent utilisé lorsque l'on envisage des réactions de substitution au niveau du carbone qui le porte.

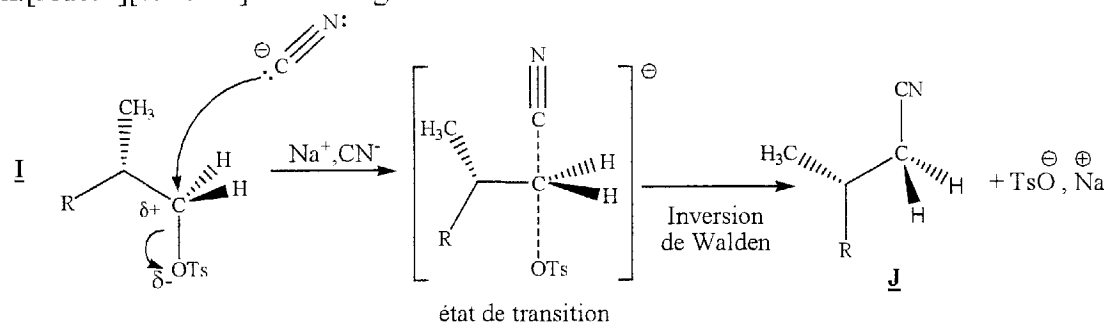
0.5

III.9) On effectue une substitution nucléophile au niveau d'un carbone primaire qui défavorise la formation de carbocations.

De plus le tosylate est un bon groupement partant et CN^- est un bon nucléophile.

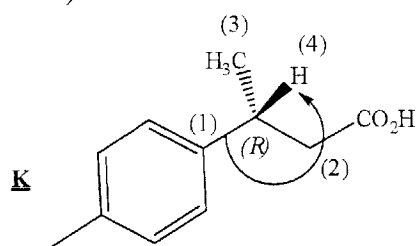
Dans ces conditions, le mécanisme le plus probable est une substitution nucléophile bimoléculaire $\text{S}_\text{N}2$ qui se fait en une seule étape. La vitesse de réaction va s'écrire sous la forme $v = k \cdot [\text{réactif}] \cdot [\text{substrat}]$. L'ordre global de la réaction est donc 2.

0.5



0.75

III.10)



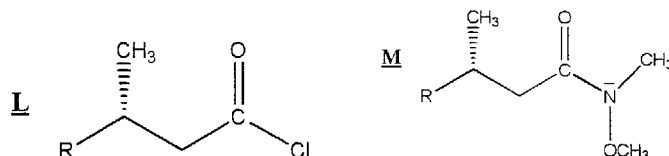
$$\text{C}^1[\text{C}^*, \text{C}, \text{C}, (\text{C})] > \text{C}^2[\text{C}^*, \text{C}, \text{H}, \text{H}] > \text{C}^3[\text{C}^*, \text{H}, \text{H}, \text{H}] > \text{H}^4$$

Le sens de rotation donne l'inverse puisque le groupe le moins prioritaire est devant → configuration **R**

1

L'acide (R)-3-p-tolylbutanoïque ou acide (R)-3-(4-méthylphényl)butanoïque ou acide (R)-3-(p-méthylphényl)butanoïque

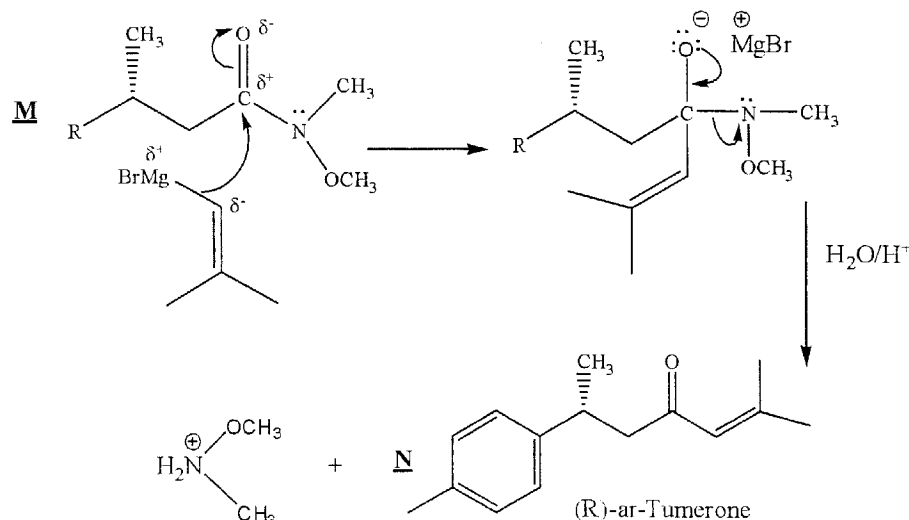
III.11)



0.5

0.5

III.12)



1