

Impression générale

Comme de coutume, l'épreuve est composée de deux parties, la première traitant de chimie générale et la seconde de chimie organique. Tout en restant dans les limites du programme, le sujet fait largement appel à l'initiative des candidats et à leur capacité à élaborer des raisonnements rigoureux, parfois longs et complexes.

De longueur raisonnable, le sujet est bien conçu et semble bien équilibré entre une introduction progressive des difficultés et un guidage suffisamment lâche qui devrait permettre de classer efficacement les candidats. On pourra regretter, comme en 2010 2010 , l'inadaptation de certaines applications numériques à une épreuve sans calculatrice.

Description détaillée

Le sujet de l'épreuve est décomposé en cinq grands titres, la partie de chimie générale correspondant aux **I** **I** à **IV** **IV** et la partie de chimie organique au **V** **V** .

Partie inorganique (I à IV)

Les parties I et II traitent des pKa des oxoacides. C'est un sujet relativement original au sens qu'il n'a pas été abordé en concours depuis de nombreuses années. Il utilise la notion de cycle thermodynamique principalement enthalpique. Les concepts sont assez faciles à comprendre mais l'analyse fine des relations étudiées et des données sera certainement très discriminante. Le sujet est posé de façon un peu relaxée ce qui force le candidat à faire preuve d'initiative, ce qui est assez dans l'esprit des nouveaux programmes.

Les parties III et IV forment un beau sujet de cristallographie et surtout de géométrie dans l'espace. La question 20 est une question de pure connaissance, strictement hors programme. Elle n'apporte rien scientifiquement parlant et montre encore une fois que les poseurs de sujets ne lisent que très rapidement les programmes de CPGE. Les questions suivantes sont très intéressantes et assez calculatoires. Elles doivent permettre de classer efficacement les candidats.

La seconde partie s'intéresse à la synthèse totale du ripperténol. De difficulté très raisonnable, le sujet met l'accent sur l'élaboration du squelette tétracyclique entièrement carboné de la molécule, en particulier sur les étapes de création de liaisons carbone-carbone : réactions des énolates, synthèse magnésienne, réaction de DIELS-ALDER, réaction de WITTIG. Les questions de stéréochimie restent marginales et le plus souvent de faible difficulté. Le sujet comporte également bon nombre de questions de cours, notamment sur la synthèse d'un organomagnésien mixte ou la règle d'ALDER. Il semble tout à fait faisable de traiter toute la synthèse, la véritable difficulté résidant dans des questions à propos des conditions expérimentales, de la sélectivité des certaines étapes et de la stratégie de synthèse.

Partie inorganique

Rédigé par Jean-Yves Magna – Lycée Blaise Pascal (Orsay)

Relu par Simon Hadrot – Lycée Blaise Pascal (Clermont-Ferrand)

Seules les questions non élémentaires sont traitées.

I Les oxoacides

I.A.

1 Sans aucune difficulté

2 Disons environ 5 à comparer à environ 16 pour l'éthanol (alcool de même nb de carbone). L'acidité est une notion thermodynamique. On compare la stabilité de AH à celle du couple $A^- H^+$. Cette question a priori élémentaire, peut en première approximation, se limiter à un aspect enthalpique. La paire de charge cation anion est potentiellement moins stable que la molécule AH.

L'anion carboxylate est un anion délocalisé (économie moderne oblige) donc plus stable que l'anion alcoolate. Que dire de plus ?

3 En poursuivant la même idée, on voit que la charge négative est délocalisée par mésomérie sur deux O dans l'anion chlorite et 3 dans l'anion chlorate. La délocalisation semble être la clé du succès.

4 On peut proposer $pK_a = 7.5 - 5.1 * n$

5 Le pK_a de l'acide perchlorique serait alors de $7.5 - 5.1 * 3 = -7.8$.

6 L'iode est moins électronégatif que le chlore. La liaison I-O est donc plus polarisée que Cl-O, ce qui augmente la charge nette négative située sur les 3 oxygène de l'anion iodate vis-à-vis des trois de l'anion chlorate. Ceci peut expliquer une moindre stabilité de la paire anion cation pour l'acide iodique vis-à-vis de l'acide chlorique, et donc un pK_a plus élevé pour HIO_3 par rapport à celui de $HClO_3$.

I.B

7 Sans difficulté

8 $B(OH)_3 + H_2O = B(OH)_4^- + H^+$ (le sujet utilise H^+ et non H_3O^+ , Chaquin son point de vue)

II.A.

9 Equation (E1) : $HA_{aq} = H^+ + A_{aq}^-$.

Je remarque que l'enthalpie de solvation est très étrangement notée.

On devrait écrire $\Delta_{solv}H^\circ$

Conventions :

Attachement électronique (et non affinité selon le programme actuel) :

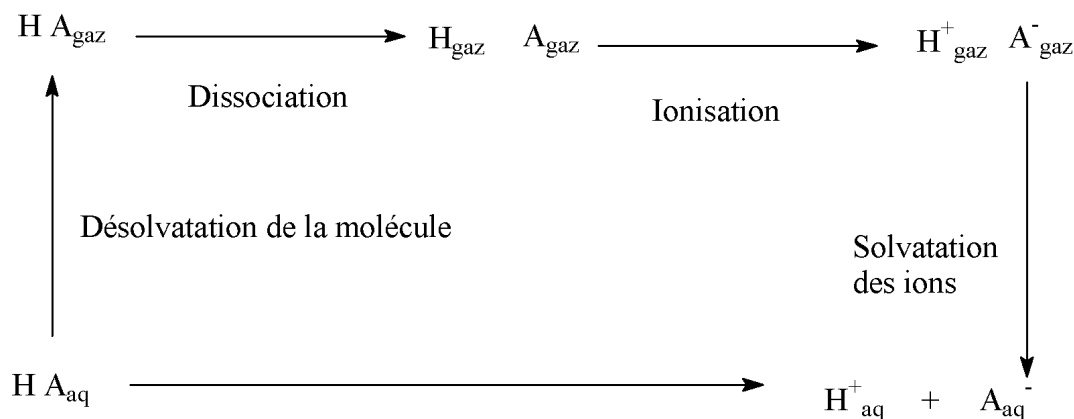
$A_{gaz} + e^- (\text{au repos}) = A_{gaz}^-$ avec $\Delta_r H^\circ = -A_E$ (signe à voir au cas par cas)

Energie de première ionisation :

$B_{gaz} = B_{gaz}^+ + e^- (\text{au repos})$ avec $\Delta_r H^\circ = E_I$ (positive)

Energie de liaison :

$A-B_{gaz} = A_{gaz} + B_{gaz}$ avec $\Delta_r H^\circ = D$ (positive)



Ce cycle donne : $\Delta_r H^\circ = -\Delta H^\circ_{S(AH)} + D_{(HA)} - A_{E(A)} + E1_{(H)} + \Delta H^\circ_{S(A^- \text{ et } H^+)}$

10 On a : $\Delta_r G^\circ = -RT \ln(K_{A1}) = + \ln(10) * RT * pK_{A1}$

Et $\Delta_r G^\circ = \Delta_r H^\circ - T \Delta_r S^\circ$.

En supposant les différences d'enthalpies de solvation identiques dans la même famille, il vient :

$$pK_{A1} = (-\Delta H^\circ_{S(AH)} + E1_{(H)} + \Delta H^\circ_{S(A^- \text{ et } H^+)}) / [RT \ln(10)] + ((D_{(HA)} - A_{E(A)} - T \Delta_r S^\circ) / [RT \ln(10)])$$

Ceci donne

$$a = (-\Delta H^\circ_{S(AH)} + E1_{(H)} + \Delta H^\circ_{S(A^- \text{ et } H^+)}) / [RT \ln(10)]$$

$$b = 1 / [RT \ln(10)]$$

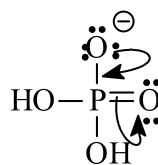
11 Equation (E2) : $HA_{\text{gaz}} = H^+_{\text{(gaz)}} + A^-_{\text{(gaz)}}$. Le parallélisme des deux droites traduit l'invariance du terme entropique dans la famille des oxoacides.

12 Dans l'expression de la question 10, on peut considérer comme constante $D_{(OH)}$ et le terme en $-T \Delta_r S^\circ$.

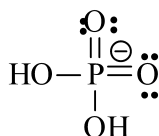
Ainsi $b' = -b$ et $a' = a + (D_{(HO)} - T \Delta_r S^\circ) / [RT \ln(10)]$

II.B.

13 On a les trois anions : $PO_2(OH)_2^-$, $PO_3(OH)_2^{2-}$ et PO_4^{3-} .



Pour l'anion dihydrogénophosphate, la mésomérie donne : , ce qui délocalise la charge sur deux atomes d'oxygène. La liaison P-O étant concernée, la nature de P intervient dans cette délocalisation par le niveau de ses OA de valence donc par son électronégativité.



Un point de vue extrême suggéré par l'énoncé est : . Dans ce point de vue l'atome central participe de façon plus évidente à la délocalisation. Néanmoins, même si la notion « d'hypervalence » est un peu lâche, je ne suis pas convaincu de l'orthodoxie d'un schéma de Lewis dans lequel P est entouré de plus de 5 liaisons. C'est néanmoins ce qui est suggéré par l'énoncé et cela peut s'appliquer également à la question 6.

14 Clairement $N = n + 2$ en comptant X comme partenaire de délocalisation.

15 On a $v \cdot (n+2) = \frac{4}{3} \pi R_1^3$. Soit $R_1 = [(n+2) \cdot 3 \cdot v / (4 \cdot \pi)]^{1/3}$

16 D'après la convention de définition de A_E , $-A_E = N \cdot (W_1 - W_{\text{électron isolé}})$, l'énergie électrostatique de A_g neutre étant nulle.

On peut alors reprendre la relation de la question 12 en intégrant le terme en $W_{\text{électron isolé}}$ dans a'' . Alors $b'' = -N / [R T \ln(10)]$. On peut bien sûr remplacer R/N par la constante de Boltzmann, mais comme le sujet utilise l'entier k cela risque de créer des confusions inutiles.

17 On a $f(n) = 1/(n+2)^{1/3}$ et $C = -N e^2 / [(4 \pi \epsilon \cdot 3 \cdot v / (4 \pi))^{1/3} \cdot (R T \ln(10))]$

Pour HClO , on a $n = 0$ soit $X = 1/1.3 = 0.77$; pour HClO_2 , $n = 1$ d'où $X = 0.71$; pour HClO_3 , $n = 2$ d'où $X = 0.62$ et pour HClO_4 : $X = 0.59$.

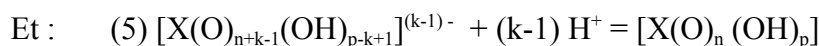
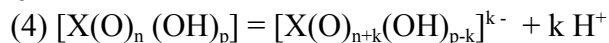
Ceci donne graphiquement un pK_a proche de -6 pour l'acide perchlorique. C'est assez différent de la valeur estimée à la question 5 (Modèle de Pauling).

18 Il y a de l'incohérence dans l'air ! Jusqu'à la question 17, le texte parlait de H^+ , maintenant c'est H_3O^+ .

Il faut choisir son camp ! Moi je reste fidèle à H^+

Soit le bilan : (3) $[X(O)_{n+k-1}(OH)_{p-k+1}]^{(k-1)-} = [X(O)_{n+k}(OH)_{p-k}]^{k-} + H^+$

Il peut se décomposer en



H étant fonction d'état, on a :

$$\Delta_r H^\circ(4) = -\Delta H^\circ_{S(\text{acide } p)} + k D_{(HO)} - A_E(\text{Anion } k) + k E1_{(H^+)} + \Delta H^\circ_{S(\text{anion } k \text{ et } k H^+)}$$

$$\text{Et } \Delta_r H^\circ(5) = -\Delta H^\circ_{S(\text{anion } k-1 \text{ et } (k-1) H^+)} - (k-1) D_{(HO)} + A_E(\text{Anion } k-1) - (k-1) E1_{(H^+)} + \Delta H^\circ_{S(\text{acide } p)}$$

$$\text{Avec } \Delta_r H^\circ(3) = \Delta_r H^\circ(4) + \Delta_r H^\circ(5)$$

Comme à la question 10 il vient :

$$pK_{A1} = (\text{terme invariant}) + (D_{(HO)} - A_E(\text{Anion } k) + A_E(\text{Anion } k-1) - T \Delta_r S^\circ) / (R T \ln(10)).$$

On peut regrouper $D_{(HO)}$ et $-T \Delta_r S^\circ$ dans le terme invariant et poser $\beta = -1/(R T \ln(10))$

En appliquant la démarche de la question 16, il vient : $C = -N e^2 / [(4 \pi \epsilon \cdot 3 \cdot v / (4 \pi))^{1/3} \cdot (R T \ln(10))]$,

Les termes en k^2 et $(k+1)^2$ venant de Q^2 .

19

a Pour l'acide phosphorique $n = 1$ et $p = 3$. Les trois abscisses calculées sont 0.71 ; 1.8 et 2.8, ce qui est conforme aux valeurs lues figure 3.

b Les trois acides sulfureux, arsénique et phosphorique sont de « type » $n=1$, donc de mêmes abscisses.

c Pour l'acide sulfurique, $n = 2$. Les abscisses calculées sont : 0.6 et 1.7. C'est cohérent.

d Dans l'acide phosphoreux, diacide, $n = 1$ et il y a un H lié directement au phosphore. Cet H est au nombre d'oxydation $-I$ (et P au n.o. V), ce qui en fait un réducteur modéré.

e Pour le cas de l'acide borique, en prenant $n = 0$, les abscisses calculées sont 0.77 ; 2.1 et 2.8. Elles sont conformes aux abscisses lues sur le graphe. Mais cela suppose que la première base soit de formule $[B(O)_1(OH)_2]^-$ et non $B(OH)_4^-$. On peut considérer que $B(OH)_4^-$ est une forme hydratée de la précédente.

f L'acide orthosilicique est du « type » $n = 0$, donc ses trois premiers pK_a doivent être proches de ceux de l'acide borique. En particulier le premier pK_a doit être voisin de 9 (la littérature donne 9.8).

Cette dernière question assure la transition avec les zéolites.

III.A.

20 Question hors programme et sans aucun intérêt.

21 $5.2 \cdot 10^{-18} \text{ mm}^3$

22 On a Masse de la maille = $9.6 \cdot 10^{-21} \text{ g}$, soit une masse volumique $\rho = 1.85 \text{ g cm}^{-3}$, donc une densité de 1.85. On obtient un volume poreux d'environ $0.24 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$. Soit $V_{\text{spe}} = 2.4 \cdot 10^{-7} \text{ m}^3 \text{ g}^{-1}$.

23 La surface développée d'un cylindre de hauteur h est $S = 2 \pi r h$ et son volume est $V = \pi r^2 h$.

Dans une maille $V_{\text{spe}} = S_{\text{spe}} \cdot r/2$. On a donc S spécifique tel que : $S_{\text{spe}} = 2 \cdot V_{\text{spe}} / r$.

Application numérique : $S_{\text{spe}} = 1.8 \cdot 10^3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

24 On peut considérer que lors d'un croisement, l'un des deux cylindres qui se croisent perd deux fois une découpe approximativement circulaire de surface $S_c = \pi r^2$.

Dans 1 g il y a environ $2 \cdot 10^{20}$ mailles, donc $12 \cdot 10^{20}$ découpes.

La surface des découpes est : $S_d = 12 \cdot 10^{20} \cdot \pi (270 \cdot 10^{-12})^2 = 270 \text{ m}^2$. On peut donc estimer la surface spécifique à $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$.

III.B.

25 On a affaire à des interactions de type Van de Walls.

26 Le diamètre de VdW de l'atome d'argon est de 376 pm ce qui est trop grand pour envisager de disposer deux atomes au même niveau dans le canal de largeur 540 pm

Nous avons en coupe la situation suivante : les traits verticaux représentent les parois du cylindre.

Soit θ l'angle de l'horizontale et la droite qui relie les deux centres des cercles.

La distance entre les deux parois est $d = 2r + 2r \cdot \cos(\theta)$

Comme $d = 540 \text{ pm}$ et $r = 188 \text{ pm}$, $\cos(\theta) = 540/376 - 1 = 0.44$. Sans calculette, considérons que ce cosinus est de 0.5 donc θ de 60° .

La différence de hauteur h entre les deux centres des cercles est donc de :

$h = 2 \cdot r \cdot \sin(\theta) = 2 \cdot r \cdot \cos(30^\circ)$. AN $h = 320 \text{ pm}$.

C'est la hauteur de cylindre « occupée » par atome d'argon. Cette valeur est majorée par ce calcul, les canaux étant elliptiques et non cylindriques. Le grand axe de 560 pm permettra de diminuer cette valeur.

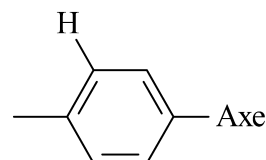
27 La surface occupée par atome d'argon est donc de $2 * \pi * 270 * h = 543 \cdot 10^3 \text{ pm}^2$.

Dans un pavage plan, le taux d'occupation est de 0.91 (calcul classique de cristallographie 2D), soit une surface occupée par atome d'argon de : $\pi * r^2 / 0.91 = 122 \cdot 10^3 \text{ pm}^2$ soit 4.4 fois moins !

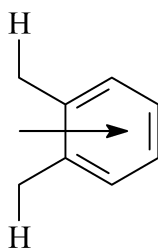
Ce rapport est majoré par l'hypothèse du « canal cylindrique ».

La question **24** donnait une surface spécifique de $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, mais le croisement des cylindres ne nuit pas au remplissage par des atomes. On doit donc considérer la surface spécifique de $1800 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. Cela donne alors environ $410 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ce qui est dans la fourchette de la mesure expérimentale. .

III.C.



28 Pour le para xylène, l'axe des CH_3 est l'axe principal de la molécule. . La distance entre le centre de H et cet axe est : $[d(\text{CC}) + d(\text{C-H})] * \cos(30) = 212 \text{ pm}$. Le « rayon » de cette molécule est donc de $212 + 37 \approx 250 \text{ pm}$



Pour l'ortho xylène, la situation est différente : en disposant les deux H de la façon la plus défavorable. L'angle $[\text{H}, \text{C}(\text{méthyle}), \text{C}(\text{benzène})]$ est de 109° . Arrondissons à 120° . La distance entre le centre du H dessiné et l'axe est de : $(140 / 2) + 153 * \cos(60) + 109 = 255 \text{ pm}$. Ce qui donne un rayon de 293 pm .

29 Le « diamètre » de l'ortho xylène est donc de 586 pm et celui du para de 500 pm . La ZMS-5 permet donc de séparer le para (qui la traverse) de l'ortho qui ne peut pas la traverser.

IV

30 Je vais peut-être dire une bêtise mais pour moi : CH_5^+ donne $\text{CH}_3^+ + \text{H}_2$.

31 Je m'appelle alkylation de Friedel et Kraft.

Pour le mécanisme, il est tentant de faire jouer le rôle du catalyseur acide au proton porté par le O lié à Al et à Si.

Activation : $\text{CH}_3\text{OH} + \text{« H}^+ \text{»} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}_2^+$, puis formation de « CH_3^+ » et de l'intermédiaire de Wheland....On peut également envisager directement une $\text{S}_{\text{N}}2$ du toluène sur le méthanol protoné pour conduire directement à l'intermédiaire de Wheland. Tout le reste est alors ultra classique.

32 Nous avons vu à la question 29 que le para peut pénétrer dans les canaux de la ZMS-5 tandis que l'ortho y est persona non grata. Le méta xylène est un peu plus volumineux que le para mais moins que l'ortho. La contrainte stérique intervient au niveau du contrôle cinétique de la réaction en n'autorisant quasiment que l'accès à la position para pour la méthylation.