

PROPOSITION DE CORRECTION

Partie A**A1**

A1.1. Composition du noyau de l'atome de calcium ${}^{40}_{20}\text{Ca}$: 20 protons et 40 nucléons, soit 20 neutrons.

A1.2. Configuration électronique du calcium dans son état fondamental : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2$ soit une position à la 4^{ème} période et à la colonne II de la CPE.

A2

A2.1. La cinétique de désintégration radioactive est d'ordre 1 soit une vitesse qui s'écrit

$$\text{selon } v = -\frac{dP_M(t)}{dt} = kP_M(t)$$

Après intégration, on trouve $\ln(P_M(t)) = -kt + \ln(P_M(0))$. De plus, à $t = T$ on a

$$P_M(T) = \frac{P_M(0)}{2} \quad T = \frac{\ln 2}{k}$$

ce qui permet d'obtenir la relation

A2.2. En tenant compte des deux modes de désintégration du potassium, on peut écrire :

$$-\frac{dP_K(t)}{dt} = k_1 P_K(t) + k_2 P_K(t)$$

$$\text{soit } P_K(t) = P_K(0)e^{-(k_1+k_2)t}$$

A2.3. L'argon n'est formé que dans le deuxième mode de désintégration, soit

$$\frac{dP_{Ar}(t)}{dt} = k_2 P_K(t) = k_2 P_K(0)e^{-(k_1+k_2)t}$$

$$\text{Après intégration et avec } P_{Ar}(0) = 0, \text{ on trouve } P_{Ar}(t) = -\frac{k_2}{k_1+k_2} P_K(t) + \frac{k_2}{k_1+k_2} P_K(0)$$

$$\text{soit au final la relation (1) } P_K(0) = P_K(t) + \frac{k_1+k_2}{k_2} P_{Ar}(t)$$

$$\frac{P_K(0)}{P_K(t)} = 1 + \frac{k_1+k_2}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_K(t)} \approx 1$$

A2.4. On écrit le rapport d'après le document 1, ce qui revient à $P_K(t) \approx P_K(0)$.

$$\text{L'équation différentielle de } P_{Ar}(t) \text{ s'écrit alors } \frac{dP_{Ar}(t)}{dt} = k_2 P_M(0) \text{ soit après intégration}$$

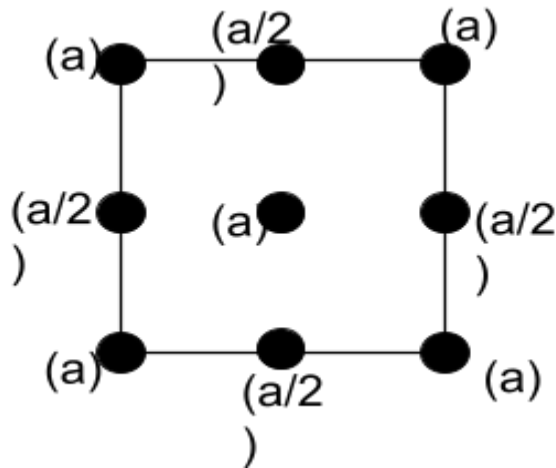
$$P_{Ar}(t) = k_2 P_M(0)t. \text{ On obtient alors la relation (2)}$$

$$t = \frac{1}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_M(0)} \approx \frac{1}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_M(t)}$$

$$\text{On calcule l'âge de la cendre de Okote : } t = \frac{1}{k_2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_M(t)} = \frac{T_2}{\ln 2} \frac{P_{Ar}(t)}{P_M(t)} \approx 10^6 \text{ années} \quad \text{soit 1 million d'années environ.}$$

A3

A3.1. Structure cfc projetée sur une des faces :



A.3.2. La coordonnance est de 12, il y a $Z_{Ca} = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} = 4$ atomes de calcium par maille.

Les atomes sont tangents sur la diagonale d'une face soit la relation $4R_{Ca} = a\sqrt{2}$ avec a le paramètre de maille.

A.3.3. Il y a 4 sites octaédriques par maille. Ils sont situés au milieu des arêtes et au centre du cube.

Il y a 8 sites tétraédriques par maille. Ils sont situés au centre des cubes d'arête $a/2$.

A.3.4. Il y a deux possibilités d'alliage : soit par insertion, soit par substitution. La réponse nécessite le calcul des rayons des sites O et T.

La tangence pour les sites O a lieu sur l'arête du cube soit $2R_{Ca} + 2R_{[O]} = a$ d'où la relation $R_{[O]} = (\sqrt{2} - 1)R_{Ca} \approx 0,4 \cdot R_{Ca}$.

Pour les sites T, la relation de tangence s'écrit $R_{Ca} + R_{[T]} = \frac{a\sqrt{3}}{4}$ soit $R_{[T]} = (\frac{\sqrt{3}}{2} - 1)R_{Ca}$.

Les deux sites sont trop petits pour accueillir un atome de magnésium donc seuls les alliages de substitution sont envisageables.

A4

A.4.1. C est un composé défini. Il est constitué à 55 % en masse de magnésium. La conversion en fraction molaire s'écrit :

$$x_{Mg} = \frac{w_{Mg}M_{Ca}}{(1 - w_{Mg})M_{Mg} + w_{Mg}M_{Ca}} \quad \text{soit} \quad x_{Mg} \approx \frac{2}{3} \quad \text{d'où la formule } CaMg_2 \text{ pour le composé défini.}$$

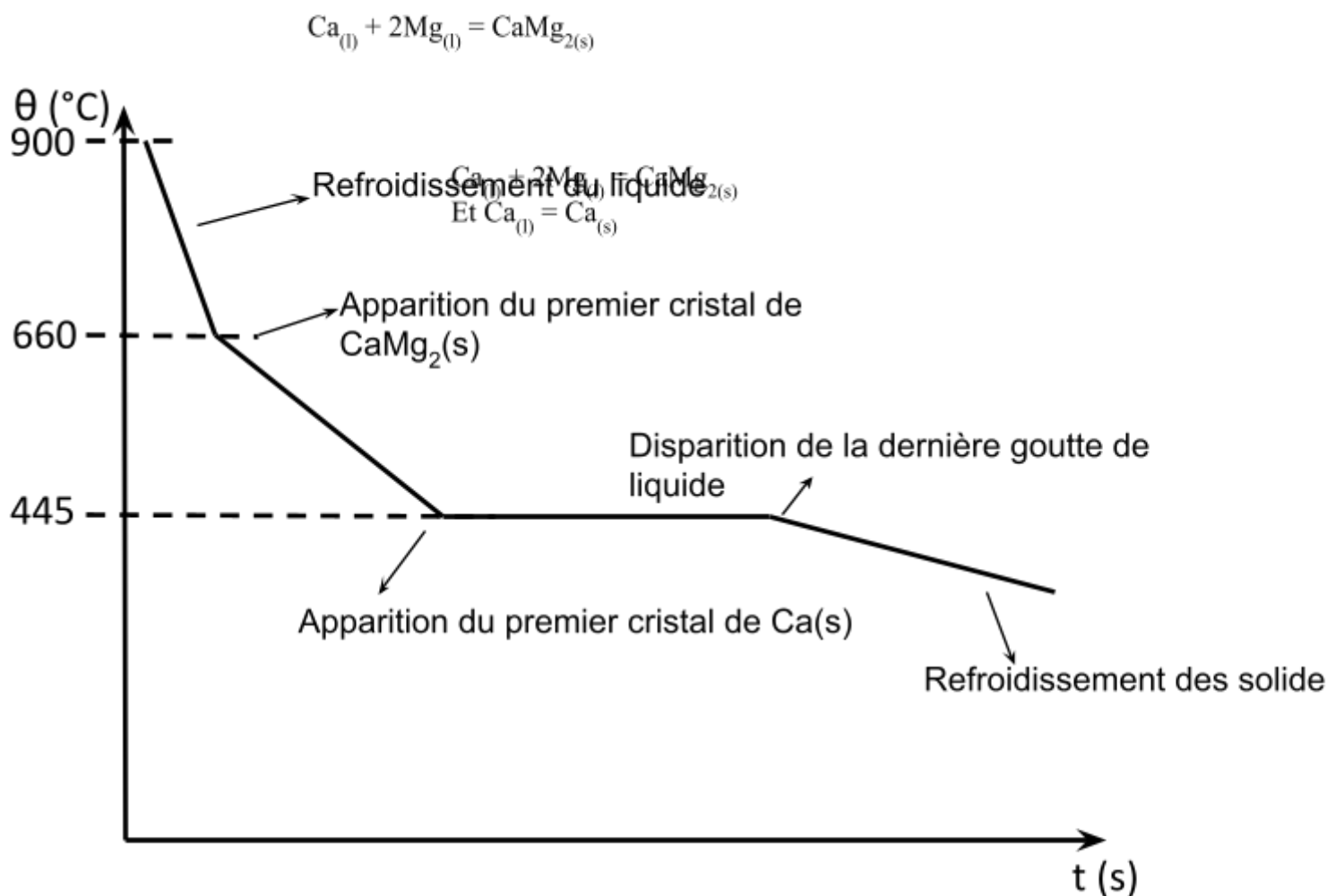
A.4.2. La nature des phases est la suivante :

Phase I : une phase liquide homogène contenant les espèces $Ca(l)$ et $Mg(l)$

Phase II : 2 phases en équilibre $L = Ca(s)$

Phase III : 2 phases solides $Ca(s) + CaMg_2(s)$

Phase IV : 2 phases en équilibre $L = CaMg_2(s)$

A.4.3. Allure de la courbe d'analyse thermique :

Dès 660°C, le début de cristallisation occupe une partie du transfert thermique, ce qui explique la diminution progressive des pentes. L'eutectique s'associe au palier à 445°C (variance $v = 1$), puis le refroidissement des phases solides est plus lent.

A.4.4. Si le calcium liquide est introduit en excès, on peut peut-être envisager la formation du composé défini, ce qui n'est pas souhaitable. On peut également partir de la réaction donnée $\text{MgO}_{(s)} + \text{Ca}_{(l)} \rightleftharpoons \text{Mg}_{(l)} + \text{CaO}_{(s)}$: si $\text{Ca}_{(l)}$ est en excès, alors $\text{MgO}_{(s)}$ est le réactif limitant, ce qui fixe la quantité maximale en $\text{Mg}_{(l)}$ obtenu.

A5

A.5.1. L'ion carbonate présente trois liaisons CO identiques du fait de la délocalisation des électrons (mésomérie). Le type VSEPR de l'atome de carbone central est AX_3 , la géométrie est donc triangulaire plan, avec des angles tous égaux à 120° .

A.5.2. $CaCO_3(s) = Ca^{2+}(aq) + CO_3^{2-}(aq)$ soit le produit de solubilité $K_s = s^2$ s'où la solubilité molaire $s = \sqrt{K_s} = 10^{-4,2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.

La conversion en solubilité massique s'écrit : $s_m = s \times M_{CaCO_3} = 6,3 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ avec l'aide de calcul. C'est inférieur à la valeur de $20 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ donnée dans le document : on ne peut a priori pas négliger les propriétés acido-basiques de l'ion carbonate.

A.5.3. Si le pH diminue, alors une partie des ions carbonate se protonne en ions hydrogénocarbonate HCO_3^- ou en acide carbonique H_2CO_3 . Atteindre le produit de

solubilité $K_s = [Ca^{2+}]_{\text{éq}} [CO_3^{2-}]_{\text{éq}}$ revient à solubiliser plus de $CaCO_3(s)$.

A.5.4. La solubilité du carbonate de calcium s'exprime selon $s = [CO_3^{2-}]_{\text{tot}} = [CO_3^{2-}] + [HCO_3^-] + [H_2CO_3]$.

A.5.5. A pH compris entre 8 et 8,3, la forme prédominante du carbonate est l'ion HCO_3^- .

L'équation de dissolution s'écrit donc : $CaCO_{3(s)} + CO_{2(aq)} + H_2O = Ca^{2+}_{(aq)} + 2HCO_{3(aq)}^-$.

A6

A.6.1. La réaction de calcination s'écrit $CaCO_{3(s)} = CaO_{(s)} + CO_{2(g)}$.

A.6.2. La variance du système s'exprime selon $\nu = X - Y$ avec X le nombre de paramètres intensifs, et Y le nombre de relations entre ces paramètres. Vu que tous les corps sont seuls dans leur phase, on compte $X = 2$ (pression et température), et $Y = 1$ (un équilibre). Ce qui donne un équilibre de variance $\nu = 1$. On en déduit que la pression et la température du système sont liées, et d'autre part on peut craindre une rupture d'équilibre dans le sens direct.

A.6.3. D'après la loi de Hess, on peut calculer $\Delta_r H^0 = \sum_i \nu_i \Delta_f H_i^0 = -\Delta_f H_{CaCO_3}^0 + \Delta_f H_{CaO}^0 + \Delta_f H_{CO_2}^0 = 150 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \geq 0$. La réaction est endothermique, elle sera donc favorisée par une augmentation de la température (loi de Van't Hoff).

$$\Delta_r S^0 = \sum_i \nu_i S_{mi}^0 = 150 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \geq 0$$

D'après la loi de Hess également, on peut calculer

La production de gaz augmente le désordre.

$$A = RT \ln \frac{K^0}{Q_r} = RT \ln \frac{P_{CO_2(\text{éq})}}{P_{CO_2}}$$

De plus, l'affinité chimique du système s'exprime selon

Optimiser le processus consiste à forcer une évolution dans le sens direct : dans ce cas, on veut $Q_r < K^0$, soit $P_{CO_2} < P_{CO_2(\text{éq})}$. On doit donc travailler à basse pression.

A.6.4. La réaction est endothermique donc il faut l'entretenir pour que la température soit maintenue à 1000K .

A.6.5. La pression en CO_2 est fixée par l'atmosphère à la valeur de 1bar. Dans ce cas, forcer l'évolution du système dans le sens direct (réaliser la calcination) n'est envisageable qu'à

condition d'augmenter la valeur de la constante d'équilibre (on raisonne de nouveau sur

l'affinité $A = RT \ln \frac{K^0}{Q_r} = RT \ln \frac{P_{\text{CO}_2(\text{éq})}}{P_{\text{CO}_2}}$). La réaction est endothermique, donc d'après la loi de Van't Hoff il faut dans ce cas augmenter la température, c'est à dire se placer à $T \geq 1000^\circ\text{C}$ car à $T = 1000^\circ\text{C}$ la pression en CO_2 vaut $P_{\text{CO}_2} = 1\text{bar}$.

A.6.6. Pas d'élément en gras dans le document 3.

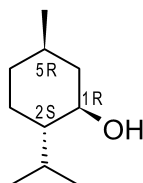
Partie B

B1

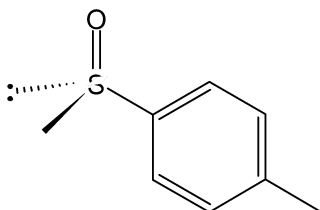
B.1.1. La conformation la plus stable est dessinée en plaçant les substituants les plus encombrants en position équatoriale :



B.1.2. Le symbole (-) signifie que la substance est lévogyre, c'est-à-dire qu'elle dévie le plan de polarisation d'une lumière sur la gauche (pour un observateur situé derrière le polarimètre), soit selon un angle négatif. D'après le classement des substituants de Cahn, Ingold et Prélog, les carbones asymétriques présentent la configuration suivante :

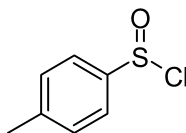


B.1.3. En utilisant le document 4, on représente le composé **1** selon :

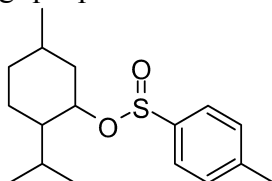


La liaison $\text{S}=\text{O}$ est polaire et la molécule n'est pas symétrique : le composé **1** présente donc globalement un fort moment dipolaire.

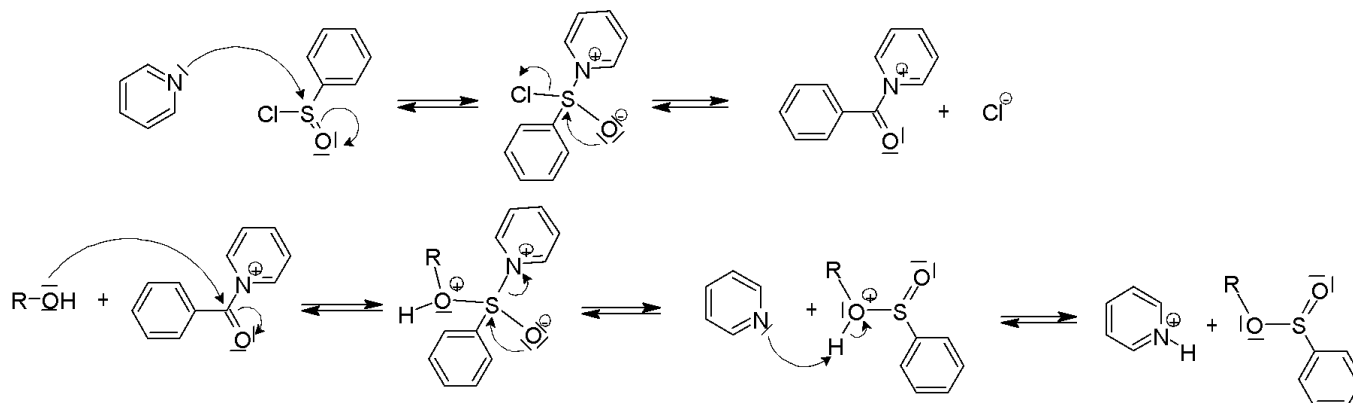
B.1.4. Le composé **2** a pour formule topologique plane :



B.1.5. Le composé **3** a pour formule topologique plane :



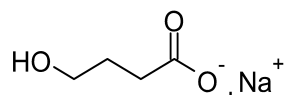
Mécanisme :



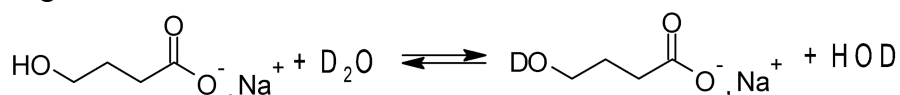
B.1.6. Les deux stéréoisomères de **3** sont des diastéréoisomères, qui présentent donc des propriétés physiques différentes. La solubilité (ou la non-solubilité) dans la propanone doit être l'une des caractéristiques propres à chaque diastéréoisomère.

B.1.7. Si l'on retient la réactivité électrophile du soufre dans le composé **3**, alors on a besoin d'un réactif présentant un carbone nucléophile, soit l'iodure de méthylmagnésium. On peut cependant craindre une double addition d'organomagnésien (par analogie avec la réactivité sur les esters).

B.1.8. Le composé **4** a pour formule topologique :

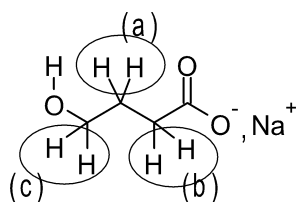


B.1.9. Le proton porté par la fonction $-OH$ ne sera pas observé en RMN 1H dans le solvant D_2O . En effet, on assistera à l'échange suivant :



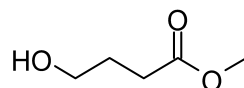
B.1.10. Les bandes IR sont associées aux liaisons suivantes : 3320 cm^{-1} pour la liaison O-H, 2950 cm^{-1} pour les liaisons C-H, et 1560 cm^{-1} pour la liaison C=O. Cette dernière est affaiblie par la délocalisation des électrons sur la liaison voisine C-O $^-$ (système conjugué DNL- σ - π), ce qui justifie cette faible valeur de nombre d'onde.

B.1.11. L'attribution des signaux RMN se fait selon :

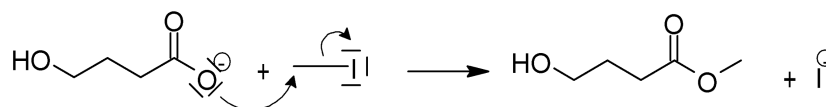


Les signaux observés pour les protons b et c sont des triplets car ils ont deux voisins (les protons a).

B.1.12. Le composé **5** a pour formule topologique :

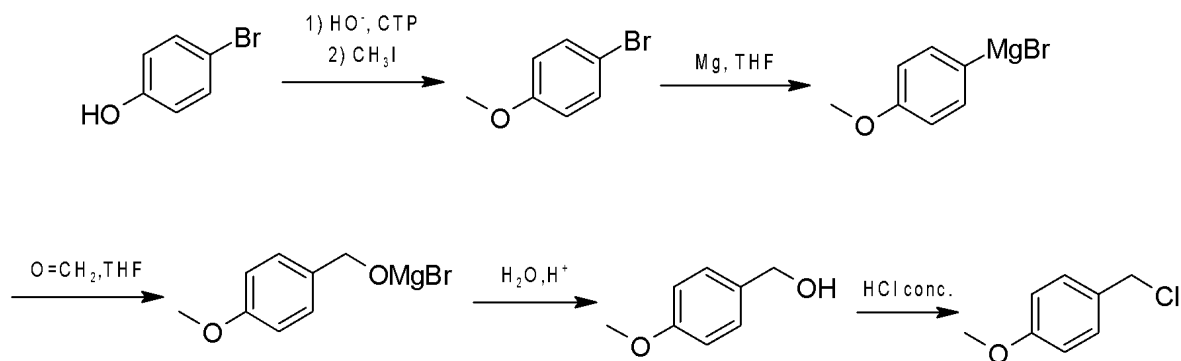


La réaction mise en place est certainement une SN_2 , du fait du caractère primaire de l'halogénoalcane. Mécanisme :

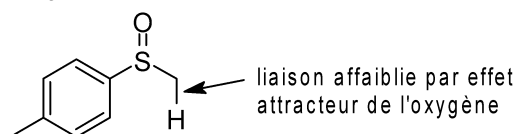


B.1.13. Le gaz formé est le dihydrogène. NaH joue le rôle de base forte utilisée pour former l'alcoolate. La soude NaOH est à proscrire car on assisterait dans ce cas à la saponification de l'ester, ce qui n'est pas souhaité.

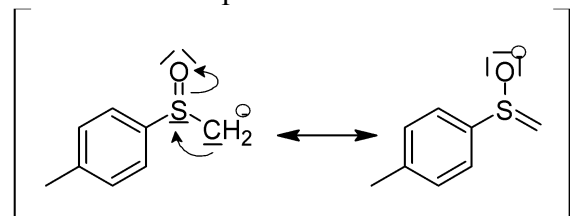
B.1.14. On propose la séquence réactionnelle suivante :



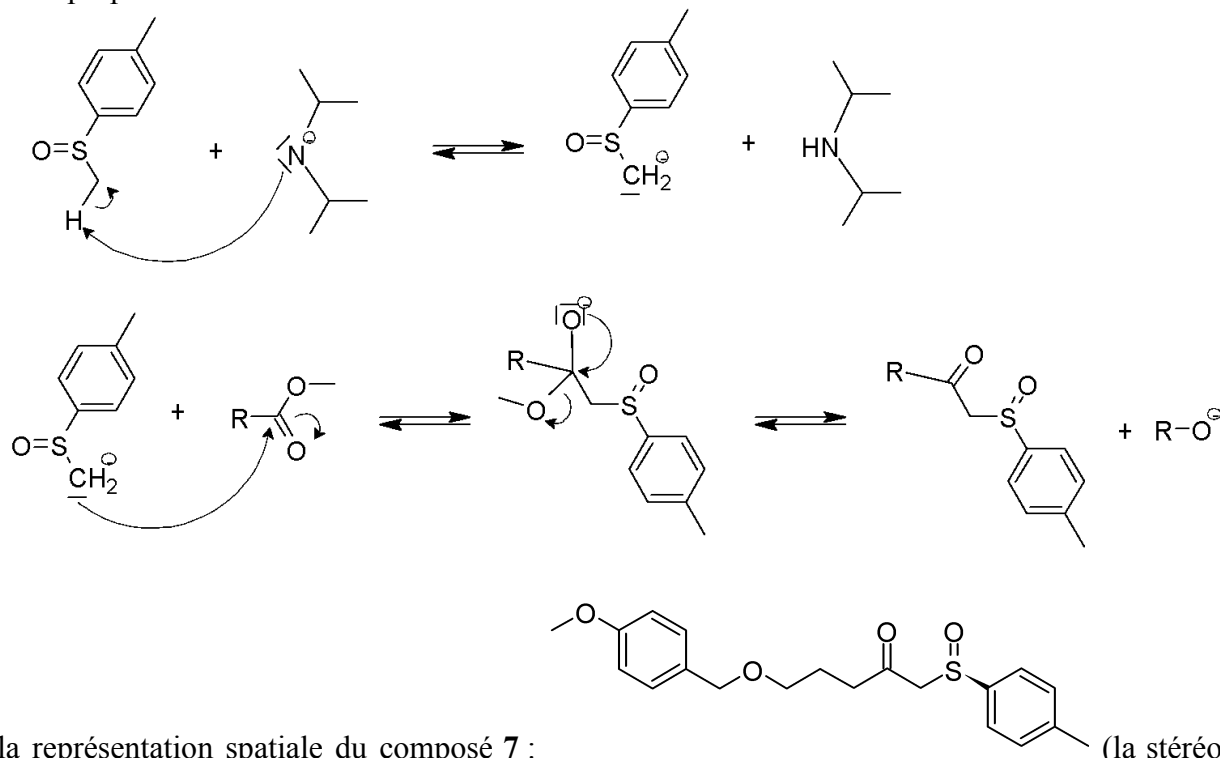
B.1.15. Les protons du groupe $-\text{CH}_3$ lié au soufre sont acides :



On assiste de plus à la stabilisation de la base conjuguée par délocalisation des électrons selon :

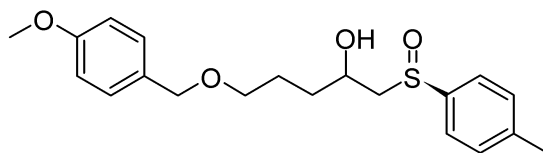


B.1.16. On propose le mécanisme suivant :

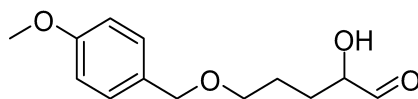


D'où la représentation spatiale du composé **7** :
du soufre n'a pas été modifiée a priori).

B.1.17. D'après les données IR, la liaison $\text{C}=\text{O}$ disparaît au profit d'une liaison $\text{O}-\text{H}$, tandis que la liaison $\text{S}=\text{O}$ est maintenue. Le composé **8** a donc la structure suivante :



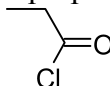
B.1.18. Le composé **9** a pour formule topologique :



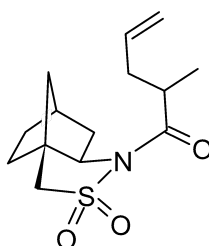
B2

B.2.1. On peut envisager par exemple une hydrogénation sur catalyseur $\text{Ni}_{(s)}$ ou $\text{Pt}_{(s)}$.

B.2.2. On peut proposer l'utilisation du chlorure de propanoyle

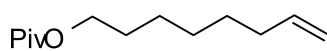


B.2.3. Le composé **13** a pour formule topologique :

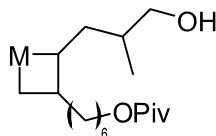


B.2.4. La séquence proposée est un exemple de synthèse asymétrique, au cours de laquelle la stéréochimie du carbone asymétrique de **14** a été fixée par le composé **13**.

B.2.5. Le réactif impliqué dans la métathèse a pour structure :

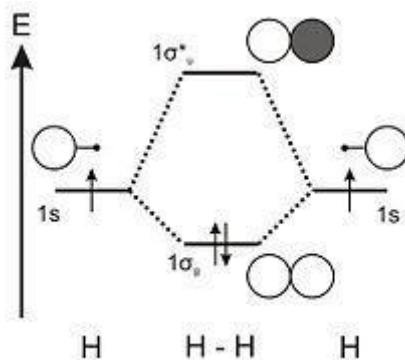


B.2.6. Le fragment M_3 cité dans le document a la structure suivante :



La molécule A est l'éthène $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$ et la molécule B est le fragment C14-C24.

B.2.7. Le diagramme d'énergie des OM du dihydrogène a pour représentation :



Les OM sont de type σ car elles sont construites à partir d'un recouvrement axial des OA 1s des atomes d'hydrogène. L'OM la plus stable est liante car elle provient d'un recouvrement en phase des OA, ce qui a pour conséquence d'augmenter la densité électronique entre les deux noyaux. La moins stable est antiliante car elle provient d'un recouvrement en opposition de phase des deux OA.

B.2.8. Les OA de valence de l'atome de carbone sont les OA 2s, 2px, 2py et 2pz. Les OA 2s et 2pz pourront interagir avec l'OM σ du fragment H_2 , l'OA 2py pourra interagir avec l'OM σ^* de H_2 .

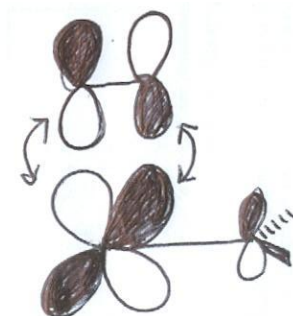
B.2.9. La configuration électronique du carbène s'écrit $(1a_1)^2 (1b_2)^2 (2a_1)^2$. Ainsi, l'OM $2a_1$ est la HO, l'OM $1b_1$ est la BV.

B.2.10. L'OA d_{z^2} pourra interagir avec l'OM $2a_1$, l'OA d_{xz} avec l'OM $1b_1$.

B.2.11. L'OM ϕ_3 est obtenue à partir d'une interaction antiliante de l'HO du carbène et le l'OA d_{xz} du métal, avec une plus grande contribution du ligand. On obtient alors la représentation suivante :



B.2.12. L'interaction entre les deux OM peut se représenter de la façon suivante :



----- FIN DU CORRIGE -----