# PREMIERE PARTIE

# LE PHOSPHORE

**A1.** Configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental (Z = 15) :

$$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3.$$

L'atome comporte 5 électrons de valence (les deux électrons 3s et les trois électrons 3p).

**A2.** Les valeurs extrêmes des nombres d'oxydation correspondent à (+V) (perte des cinq électrons de valence) ou (-III) (obtention de la configuration électronique du gaz rare suivant).

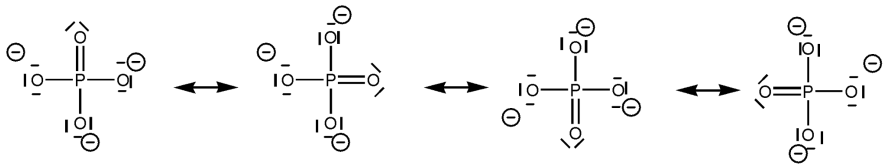
**A3.** L'énergie de première ionisation correspond à l'énergie minimale qu'il faut fournir à l'atome pris à l'état gazeux pour arracher un électron et obtenir le cation à l'état gazeux :

$$P_{(g)} = P^+_{(g)} + e^-_{(g)}$$

**A4.** L'énergie d'ionisation augmente de la gauche vers la droite sur une même ligne : en première approximation, l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron le plus externe fournit une bonne approximation de l'énergie d'ionisation.

**A5.** La configuration de l'atome de phosphore est caractérisée par une sous couche 3p à demi-remplie par des électrons ayant des spins parallèles ; cela se traduit par une stabilité particulière de l'atome qui rend la formation du cation plus couteuse en énergie : la valeur de l'énergie d'ionisation est plus grande que celle que l'on aurait pu attendre. Pour l'atome de soufre, la situation inverse est observée : c'est le cation qui est favorisé par une sous couche 3p à demi-remplie ; l'énergie d'ionisation est plus faible que la valeur qu'on aurait pu prévoir, d'où la discontinuité observée.

**A6.** Les formes mésomères prépondérantes de l'ion phosphate sont les suivantes :



Selon la V.S.P.E.R, il s'agit d'un structure de type $AX_4$ : géométrie tétraédrique.

**A7.** D'après les quatre formes mésomères écrites à la question précédentes, toutes les liaisons sont équivalentes (intermédiaires entre une double et une simple liaison), par conséquent, tous les angles entre les liaisons sont aussi identiques.

# DEUXIEME PARTIE

# LE PHOSPHORE DANS LES EAUX NATURELLES

**B1.** Enoncé de la loi de Beer-Lambert : $A = \varepsilon l c$

- A : absorbance de la solution
- ε : coefficient d'absorption molaire de l'espèce qui absorbe ($mol^{-1}.L.cm^{-1}$)
- l : longueur de la cuve (cm)
- c : concentration de l'espèce qui absorbe ($mol.L^{-1}$)

**B2.** On prépare une solution diluée de l'espèce à étudier. Il faut tracer la courbe donnant les variations de l'absorbance de cette solution en fonction de la longueur d'onde : on choisit la longueur d'onde qui correspond au maximum de la courbe de façon à obtenir la sensibilité maximale.

**B3.** La reproduction du tracé de la courbe d'étalonnage donnant une lecture graphique directe imprécise, j'ai déterminé l'équation de la fonction A = f(C) en considérant que la pente du segment vaut p = 0,5 d'après le tracé donné. Une absorbance A = 0,549 correspond alors à une concentration massique en phosphore :

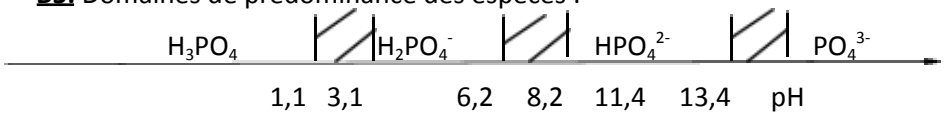
$$C_S = \frac{A}{p} = \frac{0,549}{0,5} \approx 1,1.10^{-2}\ mg.L^{-1}$$

.

**B4.** La solution S est obtenue après une dilution d'un facteur 500.

Donc : $C_{effluent} = 500.C_S = 5,5\ mg.L^{-1}$ .

**B5.** Domaines de prédominance des espèces :




A pH = 8,5 , l'espèce majoritaire correspond à l'ion hydrogénophosphate $HPO_4^{2-}$.

**B6.** Réaction de formation du phosphate de fer à partir de $Fe^{3+}$ et de $HPO_4^{2-}$ (en milieu basique):

$$Fe^{3+}_{(aq)} + HPO_4^{2-}{}_{(aq)} + OH^-_{(aq)} = FePO_{4(s)} + H_2O$$

Constante thermodynamique d'équilibre : $K = \frac{K_{A3}}{K_{S1}K_e} = 10^{23,5}$

La réaction est quantitative.

**B7.** Notons $n_0$ le nombre de moles de chlorure de fer (III) à ajouter. La réaction étant supposée quantitative :

| | $Fe^{3+}_{(aq)}$ | + $HPO_4^{2-}{}_{(aq)}$ | + $OH^-_{(aq)}$ | = | $FePO_{4(s)}$ | + $H_2O$ |
|---|---|---|---|---|---|---|
| EI | $n_0$ | C'V | $10^{-8,5}$ | | | |
| EF | ε | C'V- $n_0$ | $10^{-8,5}$ | $n_0$ | | avec : C'V- $n_0$ = C''V |

Soit : $n_0 = (C'-C'')V = (1,6.10^{-4} - 3,2.10^{-5}).10^3 = 0,128\,mol$

La masse correspondante de chlorure de fer (III) vaut :

$$m_0 = n_0.M(FeCl_3) = 20,8\,g$$

**B8.** A pH= 8,5, la concentration en ions phosphate vaut :

$$[PO_4^{3-}] = \frac{[H_2PO_4^-]K_{A3}}{h} = \frac{3,2.10^{-5}.10^{-12,4}}{10^{-8,5}} = 4.10^{-9}\ mol.L^{-1}$$

Calculons le quotient de réaction pour la précipitation de $Fe(OH)_3$ :

$$Q_r = [Fe^{3+}][OH^-]^3 = \frac{K_{s1}}{[PO_4^{3-}]}.\frac{K_e{}^3}{h^3} = \frac{10^{-21,9-3x14}}{4.10^{-9}.10^{-3x8,5}} \approx 10^{-31}$$

$Q_r > K_{s2}$ : l'hydroxyde de fer (III) précipite.

**B9.** On souhaite éliminer 80% du phosphore : d'après la courbe, il faut un rapport molaire Fe/P égal à 2,7.

$$n(Fe) = 2,7n(P) \quad avec\ n(P) = (C'-C'')V = n_0 = 0,128\ mol$$

.

Donc : $m(Fe) = 2,7.n_0.M(FeCl_3) = 56,1\ g$

## DEUXIEME PARTIE

# FABRICATION DE $POCl_3$

**C1.** Pour la réaction $R_1$ :

* $\Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(PCl_{3(g)}) - \frac{1}{4}\Delta_f H^\circ(P_{4(liq)}) - \frac{3}{2}\Delta_f H^\circ(Cl_{2(g)})$

Soit : $\Delta_r H_1^\circ = -320 - \frac{1}{4}\times 46{,}5 = \underline{\underline{-331{,}6\ kJ.mol^{-1}}}$

* $\Delta_r S_1^\circ = S_m^\circ(PCl_{3(g)}) - \frac{3}{2}S_m^\circ(Cl_{2(g)}) - \frac{1}{4}S_m^\circ(P_{4(liq)})$

Soit : $\Delta_r S_1^\circ = 217{,}1 - \frac{3}{2}\times 223{,}1 - \frac{1}{4}\times 144{,}1 = \underline{\underline{-153{,}6\ J.K^{-1}.mol^{-1}}}$

**C2.** Les grandeurs calculées à la question précédente étant supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_r G_1^\circ(T) = \Delta_r H_1^\circ - T\,\Delta_r S_1^\circ = -331{,}6 + 154.10^{-3}.T \quad (en\ kJ.mol^{-1})$$

A la température T = 453 K : $\Delta_r G_1^\circ(T) = \underline{\underline{-262{,}0\ kJ.mol^{-1}}}$

Et par définition de la constante thermodynamique d'équilibre :

$$K_1^\circ(T) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_1^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{262{,}010^3}{8{,}31\times 453}\right) = \underline{\underline{1{,}7.10^{30}}} \quad à \quad T = 453\ K$$

La réaction est quantitative à cette température.

**C3.** A la température considérée, la réaction est quantitative, on obtient le produit de réaction sous forme gazeuse; on peut supposer qu'il est relativement aisé de le récupérer.

La réaction étant exothermique, il faut réguler la température. En effet, si la température au sein du réacteur augmentait au-delà de 553 K, on observerait la vaporisation du phosphore.

La double enveloppe pour le réacteur permet d'assurer la sécurité, le phosphore liquide étant dangereux.

**C4.** Pour produire une tonne (masse $m_0$) de $PCl_3$ par heure, c'est-à-dire :

$$n_0 = \frac{m_0}{M(PCl_3)} = 7{,}3.10^3\ mol$$

En utilisant les réactifs en proportions stœchiométriques, il faut introduire :

$$\frac{n_0}{4}\ mol\ de\ P_{4(liq)}\ et\ \frac{3}{2}n_0\ mol\ de\ Cl_{2(g)},$$

Soient des masses :

$$m_1 = \frac{n_0}{4}.M(P_4)\ g\ de\ P_{4(liq)}\ et\ m_2 = \frac{3}{2}n_0.M(Cl_2)\ g\ de\ Cl_{2(g)}.$$

D'où les débits massiques :

$d_1 = 226{,}3.10^3\ g.h^{-1}$ en phosphore liquide et $d_2 = 777{,}5.10^3\ g.h^{-1}$ .

**C5.** Pour cette réaction en phase gazeuse, je choisis comme paramètres de composition les pressions partielles. Par conséquent, l'ensemble des paramètres intensifs permettant de déterminer l'état d'équilibre du système sont les suivants : T, P, $P_{PCl5}$, $P_{PCl3}$ et $P_{Cl2}$.

Il existe deux relations indépendantes liant ces paramètres :

$$P = P_{PCl5} + P_{PCl3} + P_{Cl2} \quad et \quad K_2^0 = \frac{P_{PCl5}P^\circ}{P_{PCl3}P_{Cl2}}$$

Il existe, par conséquent, **trois** paramètres intensifs indépendants à l'équilibre.

**C6.** On suppose que l'on se place comme pour la question C2 dans le cadre de l'approximation d'Ellingham. Une simple analogie avec l'expression de l'affinité standard permet alors d'affirmer :

$$\Delta_r H°_2 = -88 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

La réaction est exothermique dans le sens direct.

Une augmentation de la température, à pression constante, déplace l'équilibre dans le sens endothermique, c'est-à-dire dans le sens de décomposition de $PCl_5$ d'après la loi de modération de Le Chatelier.

**C7.** Pour une variation dP de la pression, effectuée à température (et je suppose à composition constante), l'affinité chimique, après perturbation et avant réaction, s'écrit :

$$A' = dA = -RTd\ln Q \text{ avec } Q = \frac{P_{PCl5}P°}{P_{PCl3}P_{Cl2}} = \frac{y_{PCl5}P°}{y_{PCl3}y_{Cl2}P}$$

$$\Rightarrow A' = RT\frac{dP}{P}$$

Pour une augmentation de la pression :

$$dP > 0 \Rightarrow A' > 0 \text{ et } d\xi > 0 .$$

L'évolution spontanée a lieu dans le sens direct, c'est-à-dire d'une diminution du nombre de moles gazeuses : on retrouve une loi de modération de Le Chatelier.

**C8.** La constante thermodynamique d'équilibre de la réaction $R_2$ vaut à la température T = 453 K :

$$K_2°(T) = \exp\left(\frac{A_2°(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{235{,}7.10^3}{8{,}31\times 453}\right) = \underline{\underline{18{,}5}} \quad à \quad T = 453\ K$$

Pour un mélange équimolaire des réactifs ($n_0$ = 1 mol) :

| | $PCl_{3(g)}$ | + $Cl_{2(g)}$ | = $PCl_{5(g)}$ |
|---|---|---|---|
| EI | $n_0$ | $n_0$ | |
| EF | $(n_0-\xi)$ | $(n_0-\xi)$ | $\xi$ |

A l'équilibre : $1 = y_{PCl3} + y_{Cl2} + y_{PCl5}$ avec $y_{PCl3} = y_{Cl2}$

$$\Rightarrow y_{PCl3} = y_{Cl2} = \frac{1-y_{PCl5}}{2} = \frac{1-y}{2}$$ en notant y la fraction molaire en $PCl_5$ à l'équilibre

A l'équilibre : $K_2^0 = \frac{P_{PCl5}P°}{P_{PCl3}P_{Cl2}} = \frac{y_{PCl5}P°}{y_{PCl3}y_{Cl2}P} = \frac{4y}{(1-y)^2}$, puisque la pression totale est maintenue à P°= 1 bar.

La résolution de l'équation du second degré donne : y = $y_{PCl5}$ = 0,63 .

D'où les pressions partielles :

$$P_{PCl3} = P_{Cl2} = \left(\frac{1-y}{2}\right)P° = 0{,}185\,bar \text{ et } P_{PCl5} = yP° = 0{,}630\ bar .$$

**C9.** *Je suppose* que l'introduction du dichlore est effectuée à T et P constants, en maintenant constants les nombres de moles des autres constituants. L'affinité chimique, après perturbation (introduction de $dn_{Cl2}$ mol de dichlore) et avant réaction, s'écrit :

$$A' = dA = -RTd\ln Q \text{ avec } Q = \frac{P_{PCl5}P°}{P_{PCl3}P_{Cl2}} = \frac{y_{PCl5}P°}{y_{PCl3}y_{Cl2}P} = \frac{n_{PCl5}n_{tg}P°}{n_{PCl3}n_{Cl2}P}$$

$$\Rightarrow A' = -RT\left(\frac{dn_{tg}}{n_{tg}} - \frac{dn_{Cl2}}{n_{Cl2}}\right) = -RTdn_{Cl2}\left(\frac{1}{n_{tg}} - \frac{1}{n_{Cl2}}\right)$$

$$\Rightarrow A' = -RT\frac{dn_{Cl2}}{n_{tg}}\left(1 - \frac{1}{y_{Cl2}}\right)$$

Lors de l'introduction d'un excès de dichlore dans le système pris à l'équilibre :

$$dn_{Cl2} > 0 \Rightarrow A' > 0 \text{ et } d\xi > 0 .$$

L'évolution spontanée correspond à la consommation de l'excès du dichlore introduit (on retrouve une loi de modération de Le Chatelier).

**C10.** La réaction considérée conduit à la formation de $PCl_3$ selon :

$$\frac{1}{2}\,P_{4(liq)} + 3\,PCl_{5(g)} = 5\,PCl_{3(g)} \quad (R_3)$$

**C11.** Pour défavoriser la réaction de $PCl_3$ sur le dichlore donnant $PCl_5$ (selon la réaction $R_2$), il faut :

- se placer à haute température (question C6),
- diminuer la pression (question C7),
- utiliser un excès phosphore liquide de façon à ce que le dichlore soit en défaut (ce qui favorise la décomposition de $PCl_5$, question C9).

Pour étudier l'influence de la température de la réaction ($R_3$) qui peut avoir lieu en présence d'un excès de phosphore liquide, calculons l'enthalpie standard $\Delta_r H°_3$ (on suppose que l'on se place dans le cadre de l'approximation d'Ellingham comme pour les autres réactions).
D'après la loi de Hess :

$$A_3^0 = 2A_1^0 - 3A_2^0 = 346{,}6 + 0{,}202T \quad (kJ.mol^{-1}) .$$

L'hypothèse faite permet de faire une simple identification pour obtenir l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H_3^0 = -346{,}6\ kJ.mol^{-1}$ .
La réaction étant exothermique, elle est favorisée à basse température (voir question C6).
D'autre part, la réaction s'accompagne d'une augmentation du nombre de moles gazeuses : elle est donc favorisée à basse pression. *En conclusion, pour favoriser la décomposition de $PCl_5$ selon cette réaction $R_3$, il faut travailler à basse pression et basse température.*

En conclusion, pour optimiser la formation de $PCl_3$, il faut se placer à basse pression. Pour la température, il faut trouver un compromis entre une haute température qui défavorise la formation de $PCl_5$ selon la réaction ($R_2$) et une basse température qui permet de former $PCl_3$ à partir du $PCl_5$ formé.

**C12.** Les deux gaz peuvent être séparés grâce à la différence de leurs températures d'ébullition et de sublimation :

$T_{sub}(PCl_5)$ = 434 K et $T_{eb}(PCl_3)$ = 349 K.

On porte le mélange gazeux par exemple à une température de 390 K : $PCl_3$ reste à l'état gazeux et peut être recueilli en haut du séparateur. $PCl_5$ passe à l'état solide et s'accumule en bas du séparateur.

$PCl_3$ peut être aisément récupéré sous forme liquide en refroidissant le gaz obtenu à une température comprise entre 179 K et 349 K.

## QUATRIÈME PARTIE

## SYNTHÈSE DE L'ACIDE (–)-ACANTHOÏQUE

**D1.** (-) signifie lévogyre. La substance est chirale et dévie le plan de polarisation d'une lumière polarisée rectilignement vers gauche pour un observateur regardant le faisceau arriver vers lui (sens trigonométrique).

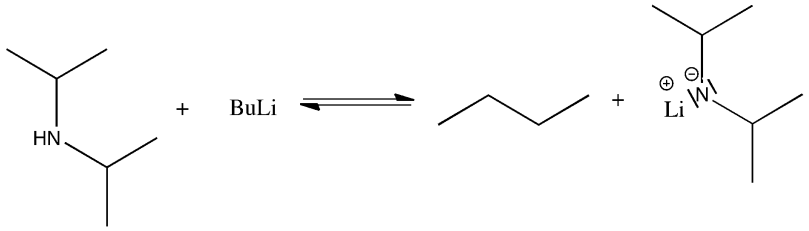
**D2.** L'acide acanthoïque présente 5 centres stéréogènes donc a priori $2^5 = 32$ stéréoisomères de configuration.

*Configuration absolue :* d'après les règles CIP :

Carbone 4 : $-CO_2H > C_5 > -CH_2-CH_2- > -Me$ : configuration R

Carbone 6 : $-C{=}C- > - C_5 > -CH_2 > -Me$ : configuration R

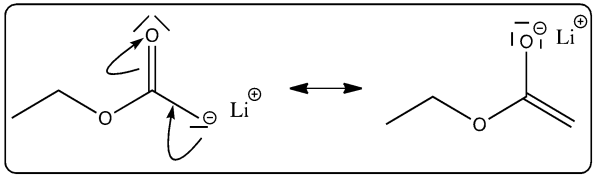
**D3.** Equation de la réaction de formation du LDA :




Propriétés du LDA : -très bonne base ($pK_A = 36$)

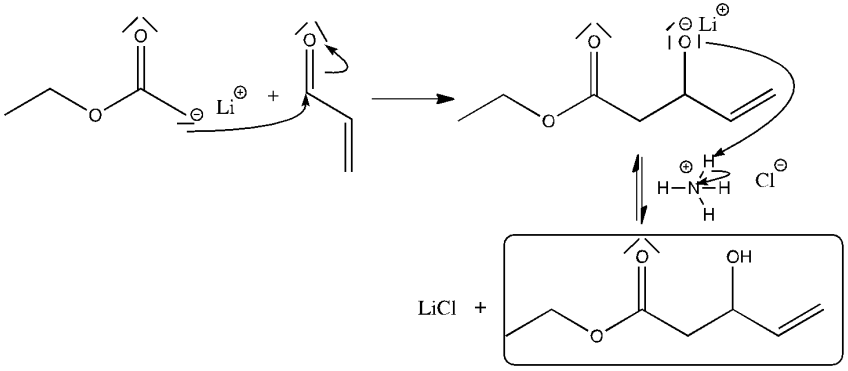
- mauvais nucléophile car encombré

**D4.** Structure de **[1]** :




Cet anion est stabilisé par mésomérie (effet mésomère attracteur du groupe ester).

**D5.** Mécanisme de formation de l'alcool allylique **[2]** :




[2]

**D6.** Trois extractions avec 150 mL d'éther donnent un meilleur rendement d'extraction qu'une seule avec le même volume total.

**D7.** On peut utiliser l'évaporateur rotatif (système de distillation sous pression réduite).

**D8.** Rendement de la synthèse de l'alcool allylique **[2]** :

Calcul des quantités de matière initiales :

□ acroléine : $n_1 = \frac{V.d.\rho_{eau}}{M}$ = 50,3 mmol

□ BuLi : $n_2$ = 55,0 mmol

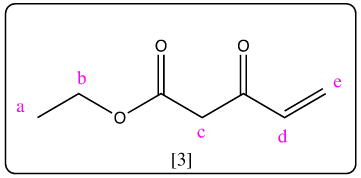
□ Diisopropylamine : $n_3 = \frac{d.V.\rho eau}{M}$ = 56,0 mmol

□ Acétate d'éthyle : $n_4$ = 50,0 mmol

Le réactif limitant est donc l'acétate d'éthyle. 50,0 mmol du composé [2] sont donc attendus au maximum. Expérimentalement, on obtient : 38,0 mmol d'alcool allylique

Rendement : $\rho = \frac{38}{50} = 0,76$ **Rendement de 76%.**

**D9.** Structure de **[3] :** le passage de **[2]** à **[3]** est une **oxydation**.



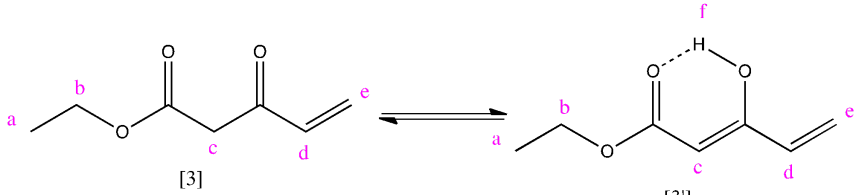
[3]

**D10.**

| Déplacement chimique (ppm) | Intensité relative | Multiplicité | Attribution |
|---|---|---|---|
| 5,95 – 6,48 | 2 | Multiplet | $H_e$ |
| 5,58 | 1 | Multiplet | $H_d$ |
| 4,2 | 2 | Multiplet | $H_b$ |
| 3,63 | 2 | Singulet | $H_c$ |
| 1,25 – 1,31 | 3 | Multiplet | $H_a$ |

On attend pour le signal à 4,2 ppm ($H_b$) un quadruplet (trois protons voisins) et pour le signal entre 1,25 et 1,31 ppm ($H_a$) un triplet (2 protons voisins).

**D11.** On observe un équilibre céto-énolique. La stabilité du composé [3'] est justifiée par la présence d'une liaison hydrogène intramoléculaire ainsi que par la conjugaison entre les liaisons C=C et C=O.



[3] [3']

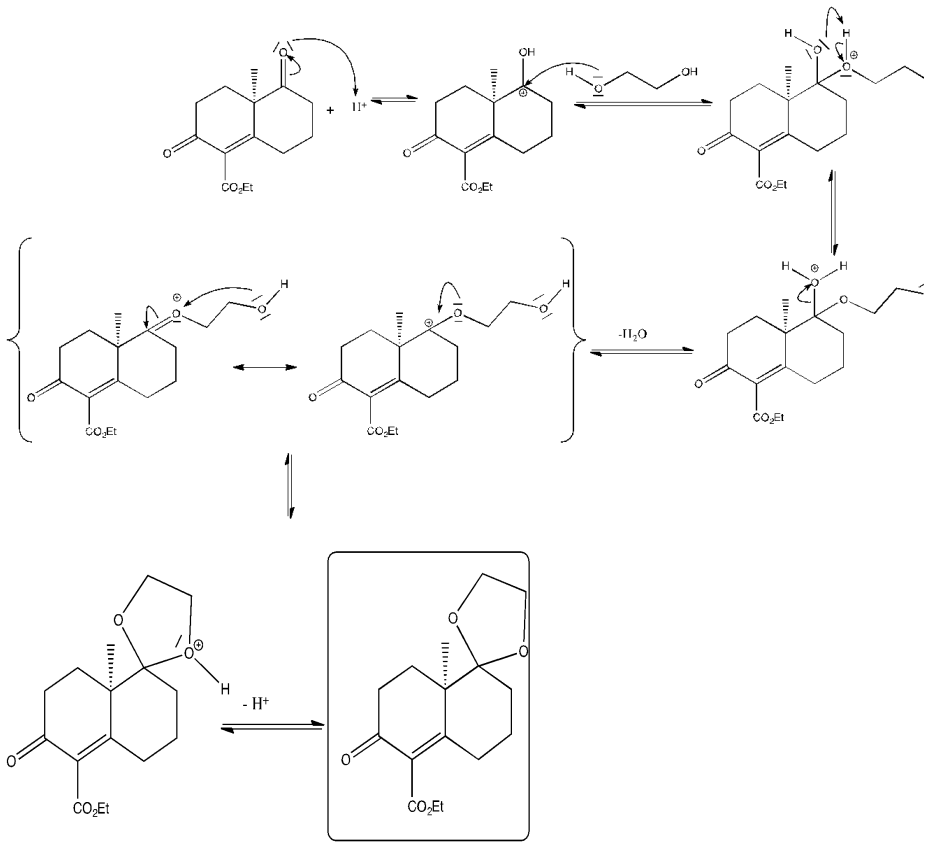
Le signal observé à 11,8 ppm correspond à $H_f$ et celui à 5,6 ppm au $H_c$ du composé **[3']**.

**D12.** C'est **le banc Kofler** qui permet de mesurer une température de fusion.

**D13.** L'APTS sert à fournir des protons $H^+$ pour la réaction d'acétalisation (qui nécessite une catalyse acide).

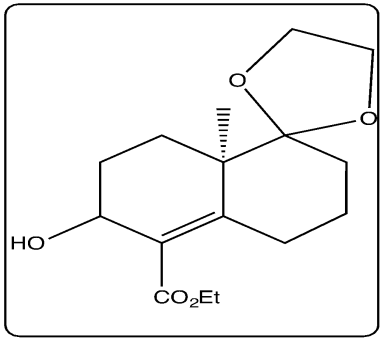
**D14.** La fonction carbonyle la plus réactive du composé **[4]** est celle qui n'est pas conjuguée. En effet, le carbone fonctionnel est alors plus électrophile.

**D15.** Mécanisme de formation et structure de **[5]** :



[5]

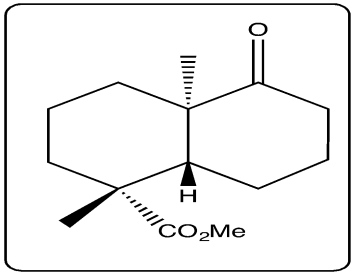
**D16.** Structure du composé **[6]**.



[6]

**D17.** L'étape **[4]** → **[5]** est une étape de protection de la fonction carbonyle. Ainsi protégée, elle n'est pas réduite par le borohydrure de sodium.

**D18.** Structure du composé **[8]**.



[8]

**D19.** La chromatographie est une méthode de **séparation des constituants d'un mélange**.

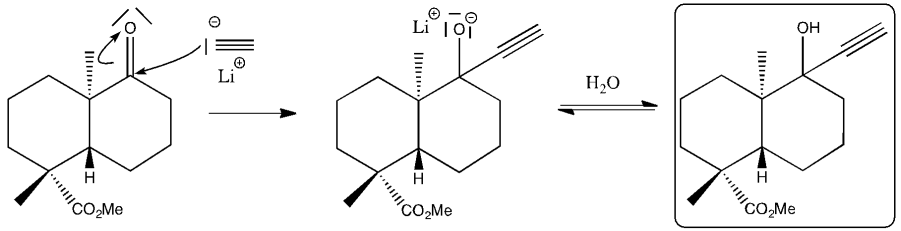
La séparation est basée sur le partage des solutés entre :

- l'adsorbant (phase fixe)
- la phase mobile appelée éluant

(fonction à la différence d'affinité des composés entre la phase stationnaire et l'éluant).

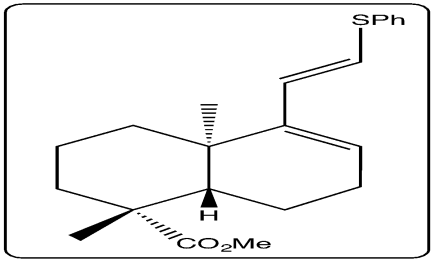
*Remarque : il y a une erreur d'énoncé : nomenclature pour le réactif HC≡CLi nommé acétyllithium*

**D20.** Structure et mécanisme de formation du composé **[9]** :



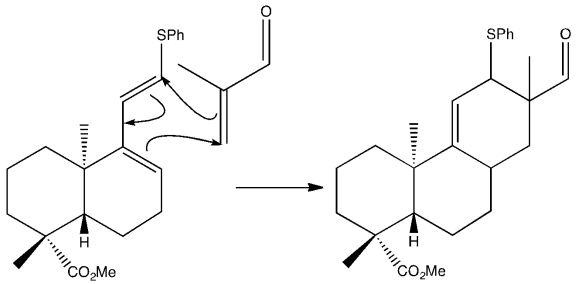
[8] [9]

**D21.** Structure du composé **[11]** :



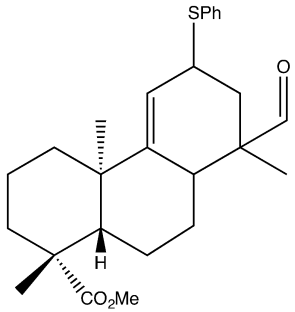
[11]

**D22.** C'est une réaction de Diels-Alder.

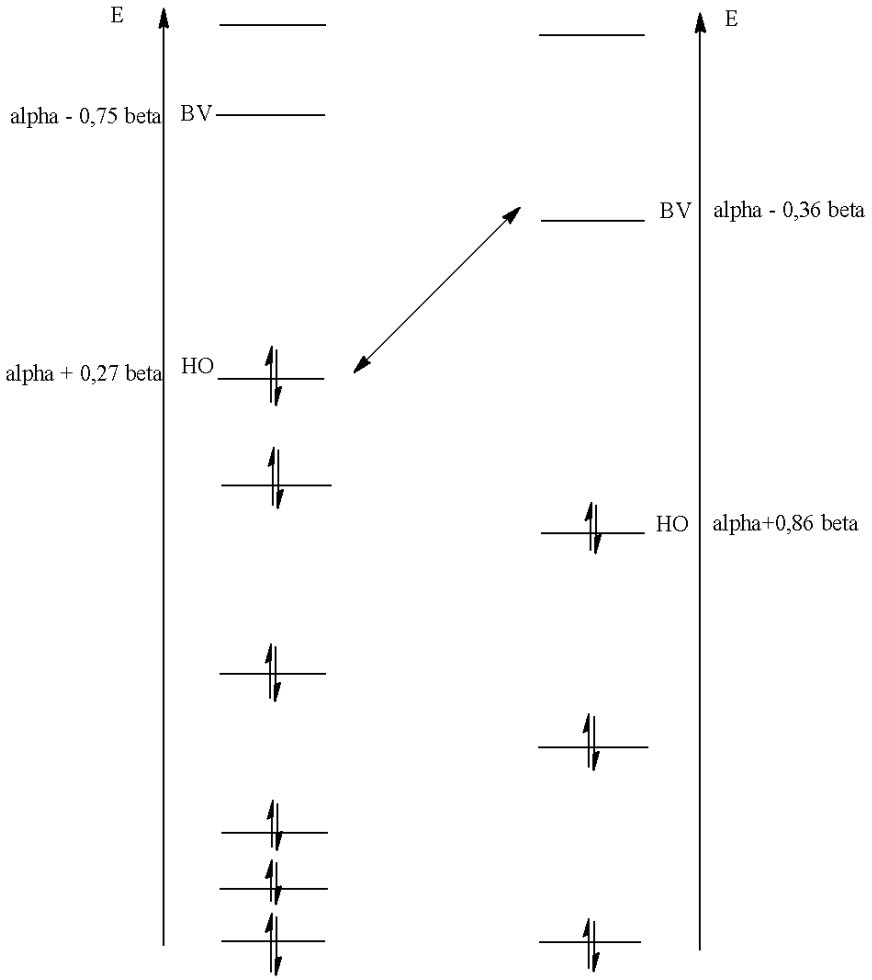



[11] [12]

**D23.** On pourrait également obtenir :




**D24.** Diagramme d'OM des deux molécules



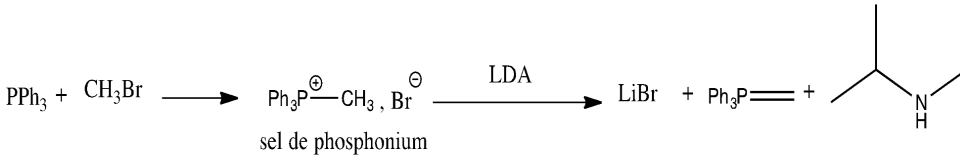

**D25.** L'interaction prédominante se produit entre les deux OF qui sont le plus proches en énergie : c'est ici l'interaction entre la HO du composé **[11]** et la BV du 2-méthylprop-2-énal.

**D26.** On voit bien que dans le composé **[11]**, c'est le carbone 4 qui a le plus gros coefficient en valeur absolue sur la HO (en faisant abstraction de l'atome S) et que dans l'autre composé, c'est le carbone 3 qui porte le plus coefficient dans la BV. C'est donc bien le composé **[12] qui** est obtenu majoritairement.

**D27.** Pour réaliser réaliser la transformation **[13]** → **[14]**, il faut réaliser une oxydation ménagée de l'alcool primaire. On peut utiliser :

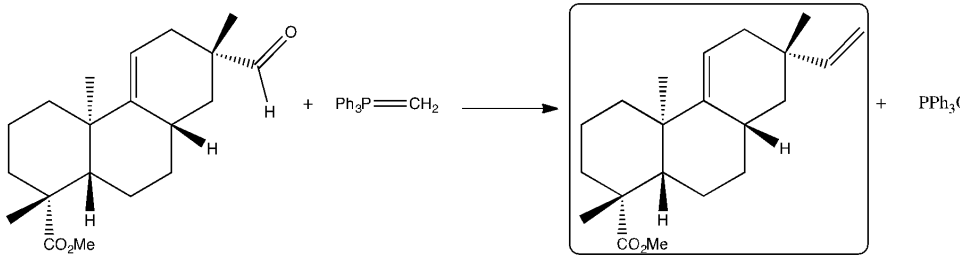
- le réactif de **Swern** : chlorure d'oxalyle, DMSO, triéthylamine
- le réactif de **Collins** : $CrO_3$, pyridine dans le dichlorométhane

**D28.** Préparation de $Ph_3P{=}CH_2$ :




sel de phosphonium

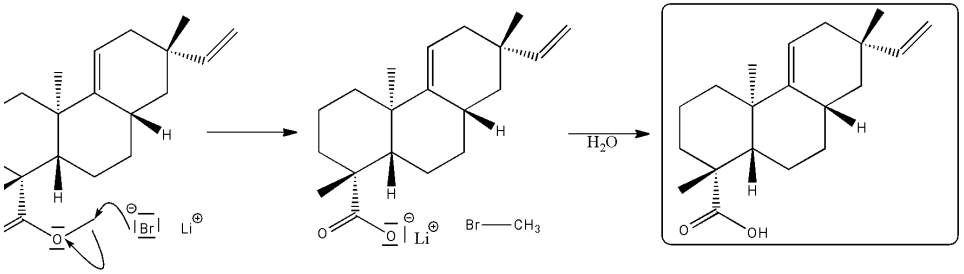
**D29.**




[14] [15]

**D30.** Hydrolyse d'un ester par saponification. Voir cours pour mécanisme.

**D31.**




[15]