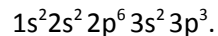


PREMIERE PARTIE LE PHOSPHORE

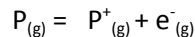
A1. Configuration électronique de l'atome de phosphore dans son état fondamental ($Z = 15$) :



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 :



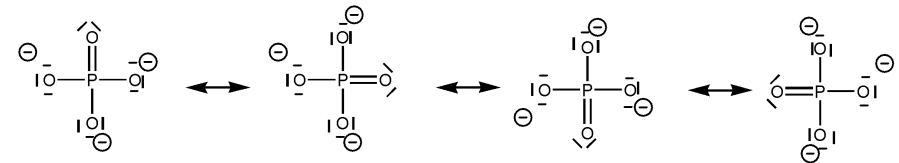
A4. L'énergie d'ionisation augmente de la gauche vers la droite sur une même ligne : en première approximation, l'énergie de l'orbitale occupée par l'électron le plus externe fournit une bonne approximation de l'énergie d'ionisation.

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 coûteuse 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'une 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 : $A = \epsilon lc$

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

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.

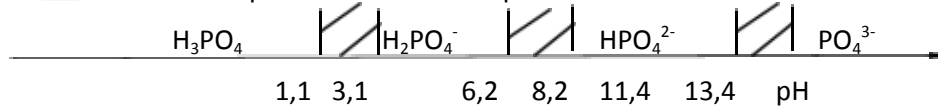
B3. La reproduction du tracé de la courbe d'étalonnage donnant une lecture graphique directe imprécise, j'ai déterminé l'équation de la fonction $A = f(C)$ en considérant que la pente du segment vaut $p = 0,5$ d'après le tracé donné. Une absorbance $A = 0,549$ correspond alors à une concentration massique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

$$C_s = \frac{A}{p} = \frac{0,549}{0,5} \approx 1,1 \cdot 10^{-2} \text{ mg.L}^{-1}$$

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

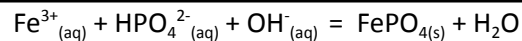
Donc : $C_{\text{effluent}} = 500 \cdot C_s = 5,5 \text{ mg.L}^{-1}$.

B5. Domaines de prédominance des espèces :



A $\text{pH} = 8,5$, 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) :



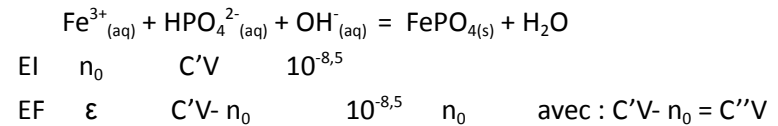
$$K = \frac{K_{A3}}{K_{s1} K_e} = 10^{23,5}$$

Constante thermodynamique d'équilibre :



La réaction est quantitative.

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



$$\text{Soit : } n_0 = (C' - C'')V = (1,6 \cdot 10^{-4} - 3,2 \cdot 10^{-5}) \cdot 10^3 = 0,128 \text{ mol}$$

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

$$m_0 = n_0 \cdot M(\text{FeCl}_3) = 20,8 \text{ g}$$

B8. A $\text{pH} = 8,5$, la concentration en ions phosphate vaut :

$$[\text{PO}_4^{3-}] = \frac{[\text{H}_2\text{PO}_4^-] K_{A3}}{h} = \frac{3,2 \cdot 10^{-5} \cdot 10^{-12,4}}{10^{-8,5}} = 4 \cdot 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

Calculons le quotient de réaction pour la précipitation de $\text{Fe}(\text{OH})_3$:

$$Q_r = [\text{Fe}^{3+}][\text{OH}^-]^3 = \frac{K_{s1}}{[\text{PO}_4^{3-}]} \cdot \frac{K_e^3}{h^3} = \frac{10^{-21,9-3 \times 14}}{4 \cdot 10^{-9} \cdot 10^{-3 \times 8,5}} \approx 10^{-31}$$

$Q_r > K_{s2}$: 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.

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

$$\text{Donc : } m(\text{Fe}) = 2,7 \cdot n_0 \cdot M(\text{FeCl}_3) = 56,1 \text{ g}$$

DEUXIEME PARTIE

FABRICATION DE POCl_3

C1. Pour la réaction R_1 :

$$* \Delta_r H_1^\circ = \Delta_f H^\circ(\text{PCl}_{3(g)}) - \frac{1}{4} \Delta_f H^\circ(\text{P}_{4(l)}) - \frac{3}{2} \Delta_f H^\circ(\text{Cl}_{2(g)})$$

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

$$* \Delta_r S_1^\circ = S_m^\circ(\text{PCl}_{3(g)}) - \frac{3}{2} S_m^\circ(\text{Cl}_{2(g)}) - \frac{1}{4} S_m^\circ(\text{P}_{4(l)})$$

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

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

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

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

Et par définition de la constante thermodynamique d'équilibre :

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

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 :

$$n_0 = \frac{m_0}{M(\text{PCl}_3)} = 7,3.10^3 \text{ mol}$$

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

$$\frac{n_0}{4} \text{ mol de } \text{P}_{4(l)} \text{ et } \frac{3}{2} n_0 \text{ mol de } \text{Cl}_{2(g)},$$

Soient des masses :

$$m_1 = \frac{n_0}{4} \cdot M(\text{P}_4) \text{ g de } \text{P}_{4(l)} \text{ et } m_2 = \frac{3}{2} n_0 \cdot M(\text{Cl}_2) \text{ g de } \text{Cl}_{2(g)}$$

D'où les débits massiques :

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

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_{PCl_5} , P_{PCl_3} et P_{Cl_2} .

Il existe deux relations indépendantes liant ces paramètres :

$$P = P_{\text{PCl}_5} + P_{\text{PCl}_3} + P_{\text{Cl}_2} \text{ et } K_2^0 = \frac{P_{\text{PCl}_5} P^\circ}{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}}$$

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 :

$$\Delta_r H^\circ_2 = -88 \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

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 :

$$A' = dA = -RT d \ln Q \text{ avec } Q = \frac{P_{\text{PCl}_5} P^\circ}{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}} = \frac{y_{\text{PCl}_5} P^\circ}{y_{\text{PCl}_3} y_{\text{Cl}_2} P}$$

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

Pour une augmentation de la pression :

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

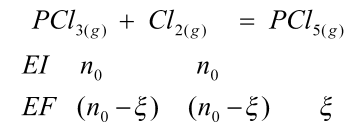
L'évolution spontanée a lieu dans le sens direct, c'est-à-dire d'une diminution du nombre de moles gazeuses : on retrouve une loi de modération de Le Chatelier.

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

$$K_2^\circ(T) = \exp\left(\frac{A_2^\circ(T)}{RT}\right) = \exp\left(\frac{235,7 \cdot 10^3}{8,31 \times 453}\right) = \underline{\underline{18,5}} \text{ à } T = 453 \text{ K}$$



Pour un mélange équimolaire des réactifs ($n_0 = 1 \text{ mol}$) :



A l'équilibre : $1 = y_{\text{PCl}_3} + y_{\text{Cl}_2} + y_{\text{PCl}_5}$ avec $y_{\text{PCl}_3} = y_{\text{Cl}_2}$

$$\Rightarrow y_{\text{PCl}_3} = y_{\text{Cl}_2} = \frac{1 - y_{\text{PCl}_5}}{2} = \frac{1 - y}{2} \text{ en notant } y \text{ la fraction molaire en}$$

PCl_5 à l'équilibre

$$K_2^\circ = \frac{P_{\text{PCl}_5} P^\circ}{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}} = \frac{y_{\text{PCl}_5} P^\circ}{y_{\text{PCl}_3} y_{\text{Cl}_2} P} = \frac{4y}{(1-y)^2}, \text{ puisque la}$$

pression totale est maintenue à $P^\circ = 1 \text{ bar}$.

La résolution de l'équation du second degré donne : $y = y_{\text{PCl}_5} = 0,63$.

D'où les pressions partielles :

$$P_{\text{PCl}_3} = P_{\text{Cl}_2} = \left(\frac{1-y}{2}\right) P^\circ = 0,185 \text{ bar et } P_{\text{PCl}_5} = y P^\circ = 0,630 \text{ bar}$$

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_{Cl_2} mol de dichlore) et avant réaction, s'écrit :

$$A' = dA = -RT d \ln Q \text{ avec } Q = \frac{P_{\text{PCl}_5} P^\circ}{P_{\text{PCl}_3} P_{\text{Cl}_2}} = \frac{y_{\text{PCl}_5} P^\circ}{y_{\text{PCl}_3} y_{\text{Cl}_2} P} = \frac{n_{\text{PCl}_5} n_{\text{Cl}_2} P^\circ}{n_{\text{PCl}_3} n_{\text{Cl}_2} P}$$

$$\Rightarrow A' = -RT \left(\frac{dn_{\text{ig}}}{n_{\text{ig}}} - \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{Cl}_2}} \right) = -RT dn_{\text{Cl}_2} \left(\frac{1}{n_{\text{ig}}} - \frac{1}{n_{\text{Cl}_2}} \right)$$

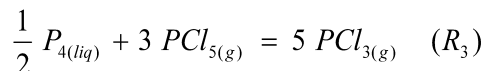
$$\Rightarrow A' = -RT \frac{dn_{\text{Cl}_2}}{n_{\text{ig}}} \left(1 - \frac{1}{y_{\text{Cl}_2}} \right)$$

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

$$dn_{\text{Cl}_2} > 0 \Rightarrow A' > 0 \text{ et } d\xi > 0.$$

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 :



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 $\Delta_r H^\circ_3$ (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 :

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

L'hypothèse faite permet de faire une simple identification pour obtenir l'enthalpie standard de réaction : $\Delta_r H_3^0 = -346,6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

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 :

$$T_{\text{sub}}(\text{PCl}_5) = 434 \text{ K et } T_{\text{eb}}(\text{PCl}_3) = 349 \text{ K}.$$

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).

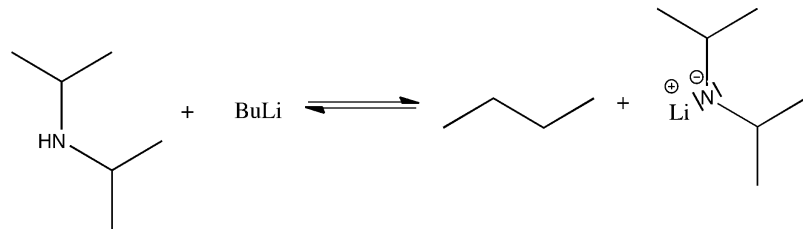
D2. L'acide acanthoïque présente 5 centres stéréogènes donc a priori $2^5 = 32$ stéréoisomères de configuration.

Configuration absolue : d'après les règles CIP :

Carbone 4 : $-\text{CO}_2\text{H} > \text{C}_5 > -\text{CH}_2-\text{CH}_2- > -\text{Me}$: configuration R

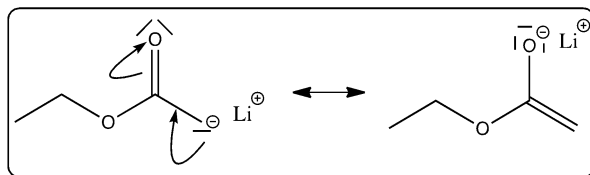
Carbone 6 : $-\text{C}=\text{C}- > -\text{C}_5 > -\text{CH}_2 > -\text{Me}$: configuration R

D3. Equation de la réaction de formation du LDA :



Propriétés du LDA : -très bonne base ($\text{pK}_\text{A} = 36$)
- mauvais nucléophile car encombré

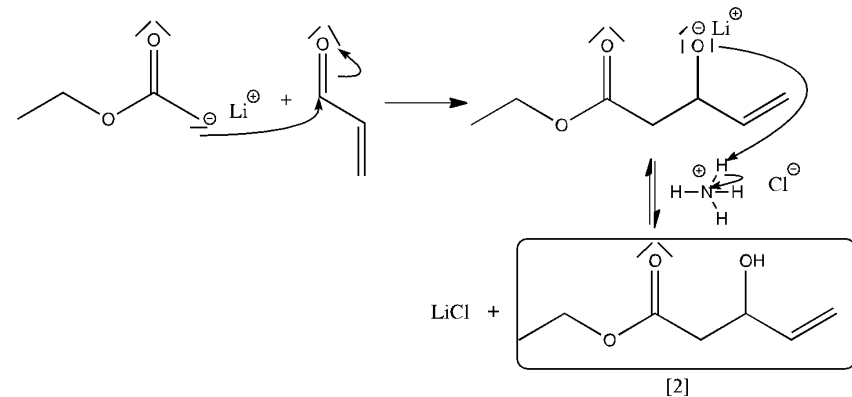
D4. Structure de [1] :



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



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



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 : $n_1 = \frac{V \cdot d \cdot \rho_{\text{eau}}}{M} = 50,3 \text{ mmol}$

□ BuLi : $n_2 = 55,0 \text{ mmol}$

□ Diisopropylamine : $n_3 = \frac{d \cdot V \cdot \rho_{\text{eau}}}{M} = 56,0 \text{ mmol}$

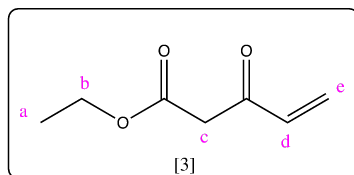
□ Acétate d'éthyle : $n_4 = 50,0 \text{ mmol}$

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

$$\text{Rendement} : \rho = \frac{38}{50} = 0,76$$

Rendement de 76%.

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



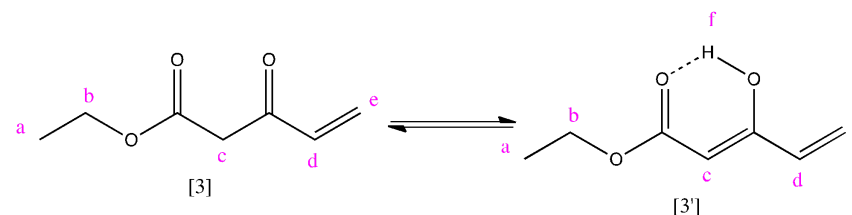
D10.

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.



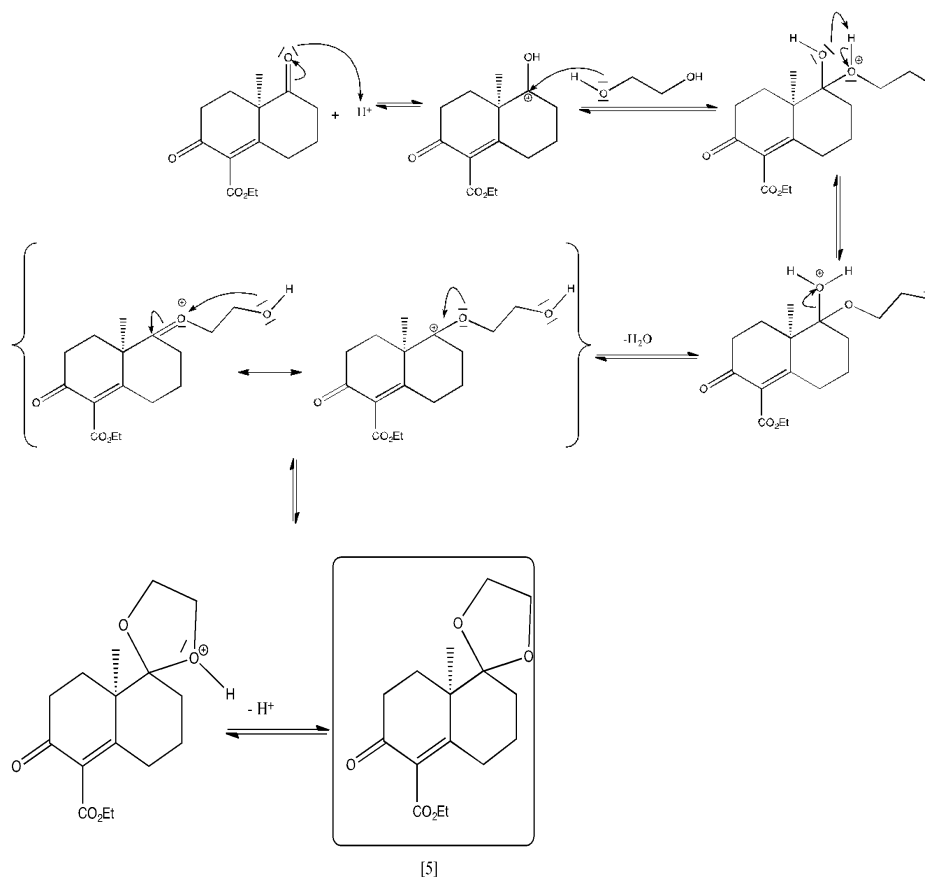
Le signal observé à 11,8 ppm correspond à H_f et celui à 5,6 ppm au H_c du composé [3'].

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).

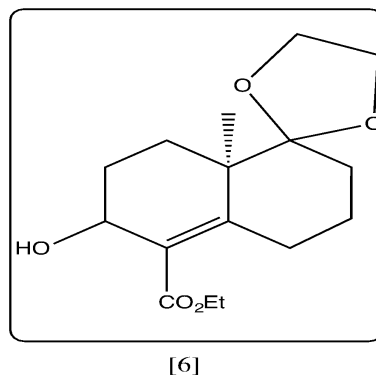
D14. La fonction carbonyle la plus réactive du composé [4] est celle qui n'est pas conjuguée. En effet, le carbone fonctionnel est alors plus électrophile.

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



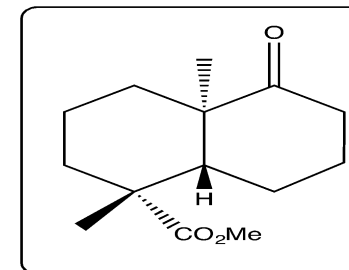
D16. Structure du composé [6].

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.

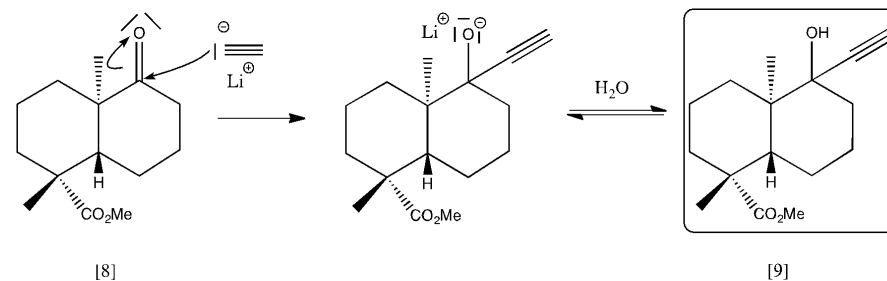
La séparation est basée sur le partage des solutés entre :

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

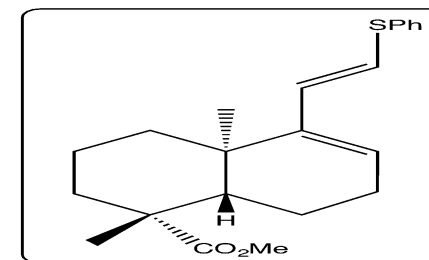
(fonction à la différence d'affinité des composés entre la phase stationnaire et l'éluant).

Remarque : il y a une erreur d'énoncé : nomenclature pour le réactif $\text{HC}\equiv\text{CLi}$ nommé acétyllithium

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

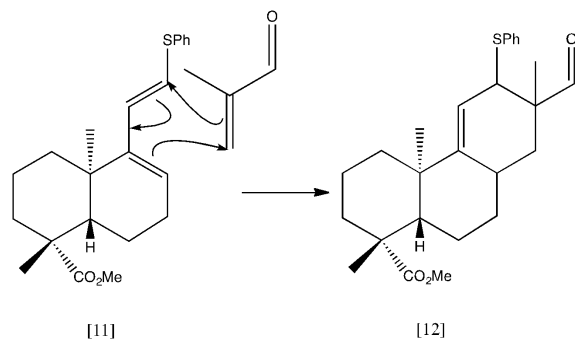


D21. Structure du composé [11] :

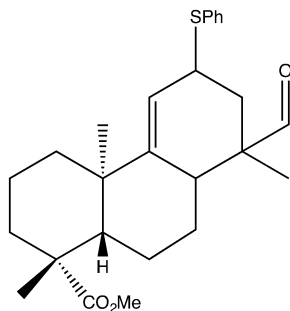


[11]

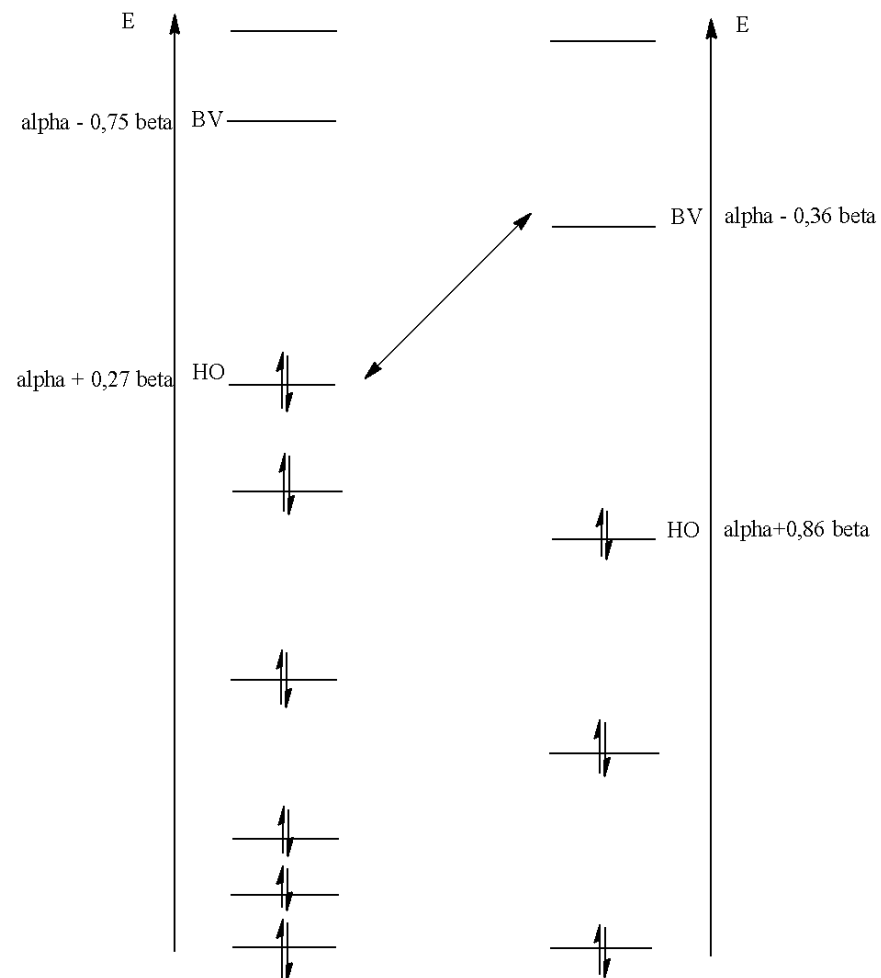
D22. C'est une réaction de Diels-Alder.



D23. On pourrait également obtenir :



D24. Diagramme d'OM des deux molécules



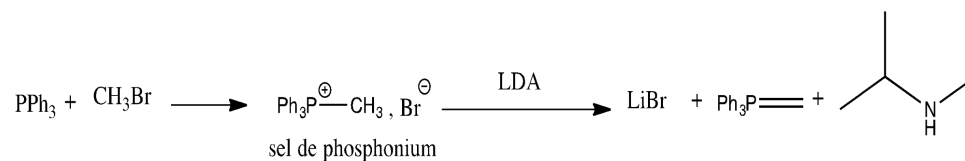
D25. L'interaction prédominante se produit entre les deux OF qui sont le plus proches en énergie : c'est ici l'interaction entre la HO du composé [11] et la BV du 2-méthylprop-2-éнал.

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.

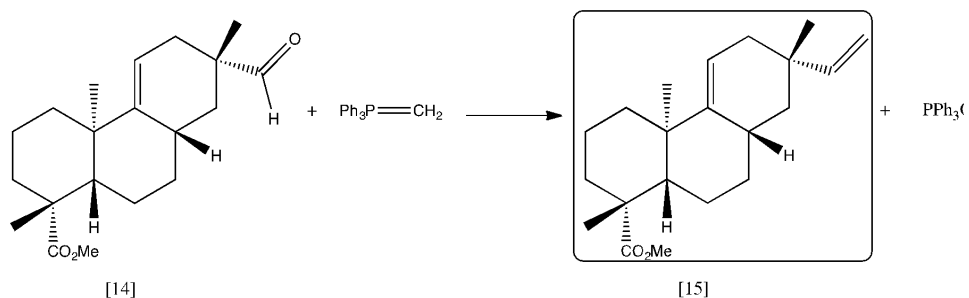
D27. Pour réaliser la transformation [13] → [14], il faut réaliser une oxydation ménagée de l'alcool primaire. On peut utiliser :

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

D28. Préparation de $\text{Ph}_3\text{P}=\text{CH}_2$:



D29.



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

D31.

