

## CCP Chimie 1 PC 2009 — Corrigé

Ce corrigé est proposé par Fabrice Maquère (Professeur agrégé) ; il a été relu par Mickaël Profeta (Professeur en CPGE) et Thomas Tétart (ENS Cachan).

---

Ce sujet comporte deux grandes parties indépendantes.

- La première partie porte sur l'étude du soufre et de certains de ses dérivés. Après une étude de l'atome (configuration électronique, énergie d'ionisation), un exemple de cristal ionique est analysé, la blende (ZnS). C'est ensuite la solubilité du dioxyde de soufre qui est abordée, après un rappel sur les différentes expressions du potentiel chimique et sur la loi de Henry. Cette solution de dioxyde de soufre est finalement dosée et le pH de points particuliers du dosage calculé théoriquement. L'oxydation du dioxyde de soufre, quant à elle, permet l'étude d'un équilibre chimique et des paramètres qui l'influencent. Enfin, le trioxyde de soufre, en présence d'acide sulfurique, conduit à la construction et l'analyse du diagramme binaire de ce mélange.
- La seconde partie présente une synthèse organique totale d'une biomolécule, la pseudoptérosine A. Elle permet l'étude structurale de différentes molécules organiques : stéréochimie, formulations de Lewis, étude spectroscopique (spectre IR et RMN). Quant aux réactions, cette synthèse aborde les substitutions nucléophile et électrophile aromatique, la réduction d'ester, l'oxydation ménagée d'alcools et une réaction assimilée à celle de Wittig.

Ce problème permet de réinvestir de nombreux chapitres de chimie des deux années : synthèse organique, orbitales moléculaires, atomistique, thermodynamique, électrochimie, chimie des solutions, cristallographie. Sa principale difficulté est sa longueur, qui exige de la rapidité et donc une bonne maîtrise du cours. Cependant, la diversité des thèmes abordés permettait le jour du concours de traiter en priorité les points sur lesquels on se sent le plus à l'aise.

## INDICATIONS

### Partie 1

- 1.2.4 La répartition des électrons dans des orbitales dégénérées induit des variations de l'énergie électronique d'un atome, variations non prises en compte dans les questions précédentes.
- 1.3.1 Sans pour autant dessiner la maille en 3 dimensions, il peut être utile de faire figurer les plans de coupe sur un cube en perspective.
- 1.3.3 Le contact anion-cation est visible sur le troisième plan de coupe.
- 1.4.1 Donner la relation entre le volume molaire et le potentiel chimique puis exprimer ce volume pour un gaz parfait.
- 1.4.4 L'état de référence pour un soluté correspond à ce soluté infiniment dilué mais à la concentration de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ .
- 1.5.2 La solubilité d'un composé s'exprime en fonction des concentrations de toutes les espèces chimiques en équilibre avec lui.
- 1.6.3 En supposant la réaction de dosage quantitative, le calcul du pH s'effectue sur des systèmes équivalents, pour lesquels on cherche en premier lieu la réaction prépondérante.
- 1.7.1 L'hypothèse consiste à négliger les variations de l'enthalpie et de l'entropie standard de réaction avec la température.
- 1.8.3 Exprimer le quotient de réaction en fonction de la quantité totale d'espèces gazeuses.

### Partie 2

- 2.3.2 L'hydrogène le plus acide conduit à la base la plus stable.
- 2.3.6 Il s'agit d'une saponification.
- 2.4.5 Attribuer d'abord les signaux correspondant aux groupes méthyle non couplés, puis ceux associés aux atomes d'hydrogène aromatiques.
- 2.5.5 Cette réaction permet le couplage des deux synthons en créant une liaison double.
- 2.6.4 Cette étape est une substitution électrophile.
- 2.7.5 Ne connaissant pas l'énergie du proton, il faut raisonner sur la nucléophilie et l'électrophilie des réactifs.
- 2.7.6 La dernière étape correspond au réarrangement de la liaison double de la chaîne latérale en milieu acide.

## LES CONSEILS DU JURY



Les deux parties du sujet ont été traitées de manière quasi-équivalente, tant sur le plan quantitatif que sur la qualité des copies avec une légère préférence pour la partie organique. Sur l'ensemble des copies, au moins une bonne réponse a été apportée à chacune des questions. On note cependant que les parties consacrées au modèle de Slater, aux solutions aqueuses et au diagramme binaire sont de très loin les plus mal traitées. Les candidats possèdent des connaissances solides mais certaines questions de cours telles que les règles de construction d'une configuration électronique, de la structure cristallographique de la blende, de l'expression des potentiels chimiques, du calcul de pH, sont dans certaines copies très mal traitées. Une réflexion est engagée sur la conception de sujet de chimie 1 sans calculatrice.

Des remarques d'ordre général et identiques encore une fois aux années précédentes peuvent être formulées afin d'améliorer la préparation des candidats :

- Il est absolument impératif de lire attentivement chacune des parties dans son entier afin de répondre correctement aux questions et de voir leur éventuel enchaînement logique.
- Certaines questions sont indépendantes les unes des autres. Il est donc possible de les traiter intégralement.
- Un point positif à souligner, les copies sont correctement rédigées et bien présentées avec rigueur. Il faut que ça continue !

## 1. ÉTUDE DE QUELQUES PROPRIÉTÉS DU SOUFRE

**1.1.1** La configuration électronique fondamentale d'un atome est obtenue à l'aide de la **règle de Klechkowski**

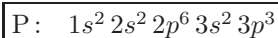
Les électrons occupent les orbitales atomiques de  $n + \ell$  croissants et, en cas d'égalité, on remplit en premier celles de  $n$  le plus petit.

et du **principe d'exclusion de Pauli**.

Deux électrons ne pouvant pas avoir tous leurs nombres quantiques identiques, une orbitale ne peut contenir au maximum que deux électrons.

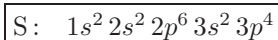
La règle de Hund ne sert que si l'on veut connaître le spin de l'atome, ce qui n'est pas le cas ici.

**1.1.2** L'atome de phosphore, de numéro atomique égal à 15, possède quinze électrons. Sa configuration électronique fondamentale est



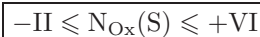
Il possède **5 électrons de valence**.

L'atome de soufre, de numéro atomique égal à 16, possède seize électrons. Sa configuration électronique fondamentale est



Il possède **6 électrons de valence**.

**1.1.3** Pour respecter la règle de l'octet, le soufre peut, au maximum, perdre six électrons ou en gagner deux. Ainsi,



Le gain de deux électrons étant énergétiquement probable,



**1.2.1** L'énergie de première ionisation,  $E_{\text{I}}(M)$ , est l'énergie nécessaire pour passer, en phase gazeuse, de l'atome neutre au cation monochargé selon la réaction



Par suite,

$$E_{\text{I}}(M) = E_{\text{él}}(M^+) - E_{\text{él}}(M)$$

où  $E_{\text{él}}$  est l'énergie du cortège électronique de l'atome ou de l'ion.



Le rapport du jury signale qu'il y a souvent confusion entre énergie d'ionisation et énergie d'attachement électronique.

**1.2.2** L'énergie électronique est égale à la somme des énergies des électrons occupant les orbitales atomiques :

$$E_{\text{él}}(M) = \sum_{n,l} a(n,l) \varepsilon(n,l)$$

où  $\varepsilon(n,l)$  est l'énergie de l'électron dans l'orbitale atomique  $(n,l)$  et  $a(n,l)$  le nombre d'électrons occupant cette orbitale. D'après l'énoncé, dans le cadre de la théorie de Slater, l'énergie d'un électron dans une orbitale s'exprime ainsi

$$\varepsilon(n,l) = -13,6 \left( \frac{Z_{\text{eff}}}{n} \right)^2$$