

Concours blanc – PCSI

Durée : 4h. Aucun document autorisé. Calculatrice interdite. Téléphone portable interdit.

Toutes les réponses doivent être justifiées. Les calculs doivent être menés avec rigueur. Lorsque l'énoncé propose des notations, il faut les utiliser. En absence de notation proposée par l'énoncé, l'étudiant pourra proposer sa propre notation et veillera à ce qu'elle soit suffisamment explicite ou la présentera explicitement. Chaque résultat numérique doit être présenté avec un nombre de chiffre significatif adapté. L'étudiant veillera également à respecter les règles du français, incluant grammaire, orthographe et conjugaison. Tous ces éléments seront pris en compte dans la notation.

Le sujet se compose de deux parties totalement indépendantes :

- Une partie de chimie générale adaptée du sujet de la série PT de 2019. Il comprend 4 pages numérotées de 1 à 4 incluant des annexes et des données.
- Une partie de chimie organique adaptée du sujet de la banque E3A sur le concours PC 2021. Il comprend 5 pages numérotées de 1 à 5 incluant des annexes et des données.

I Partie I : Autour du calcium

Le calcium est le cinquième élément le plus abondant de la croûte terrestre. On le trouve dans les roches calcaires constituées principalement de carbonate de calcium CaCO_3 . Le calcium joue un rôle essentiel chez la plupart des organismes vivants vertébrés en contribuant notamment à la formation des os ou des dents... Le calcium a également de nombreuses applications dans l'industrie en tant que réducteur des fluorures d'uranium notamment, de désoxydant pour différents alliages ferreux et non-ferreux, de désulfurant des hydrocarbures. Dans la métallurgie du plomb, les alliages calcium-magnésium sont utilisés afin d'éliminer les impuretés de bismuth. Le numéro atomique du calcium est $Z=20$.

I.1 Abondance et propriétés de l'élément calcium

- I.1 Citer et nommer les deux règles générales permettant d'établir la configuration électronique d'un atome dans l'état fondamental et les appliquer à l'atome de calcium puis à l'atome de magnésium situé juste au-dessus dans la classification périodique.
- I.2 Justifier la stabilité du degré d'oxydation $+II$ pour ces éléments. Préciser la configuration électronique de l'ion Ca^{2+} .
- I.3 Comparer les pouvoirs réducteurs respectifs du calcium et du magnésium, justifier.

Dans un cristalliseur rempli d'eau à laquelle on a ajouté quelques gouttes de phénolphtaléine, on dépose un petit morceau de calcium métallique. Le métal réagit vivement avec l'eau et la solution contenue dans le cristalliseur rosit. On admet que la réaction s'accompagne d'un dégagement de dihydrogène gazeux. On précise les caractéristiques de la phénolphtaléine :

- zone de virage : $\text{pH} = 8$ à 10
- coloration forme acide : incolore
- coloration forme basique : rose

- I.4 Quelle est la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale ? Justifier votre réponse.
- I.5 Montrer que la transformation étudiée est une réaction d'oxydo-réduction en écrivant les demi-équations électroniques, puis l'équation de la réaction globale. On fera attention à écrire l'équation globale de la réaction en tenant compte de la nature (acide, neutre ou basique) de la solution finale. Un précipité apparaît.

Le calcium métallique cristallise selon une structure de type cubique à faces centrées, notée $\text{Ca}(\alpha)$, de paramètre de maille $a = 560$ pm. Le rayon métallique de l'atome de calcium vaut $R_{\text{Ca}} = 200$ pm et celui du magnésium vaut $R_{\text{Mg}} = 150$ pm.

- I.6 Dessiner soigneusement la maille de ce cristal.
- I.7 Indiquer la coordinence et établir le nombre d'atomes par maille conventionnelle de la structure $\text{Ca}(\alpha)$. Ecrire la relation entre le paramètre de maille a et le rayon métallique du calcium R_{Ca} .
- I.8 Préciser la position des centres des sites interstitiels octaédriques et tétraédriques dans la structure $\text{Ca}(\alpha)$. Justifier leur nombre par maille conventionnelle.
- I.9 Calculer le rayon de chaque type de site interstitiel en fonction de R_{Ca} .
- I.10 Quelle peut être la nature de l'alliage calcium-magnésium ?

Le squelette d'un homme adulte a une masse moyenne $m = 12,0$ kg. Les os sont constitués par de l'eau (50% en masse), des composés organiques (25 % en masse) et des composés minéraux (25 % en masse). En première approximation, on peut admettre que le phosphate de calcium $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ est l'unique composé minéral présent dans les os.

- I.11 En négligeant toute présence de calcium hors des os, estimer la masse m_{Ca} totale de calcium présente chez un adulte.
- I.12 Bien que présentant un aspect fortement minéral, les os sont des tissus vivants. Le calcium du squelette est en renouvellement permanent, 20 % de la masse totale de calcium se trouvant remplacée en environ une année (on considérera 360 jours). Sachant qu'un litre de lait apporte 1110 mg de calcium, estimer quel volume de lait devrait boire un adulte quotidiennement s'il voulait couvrir complètement, avec ce seul aliment, ses besoins en calcium ?

I.2 Calcination du carbonate de calcium

Le constituant en calcium le plus abondant de la croûte terrestre est le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$, à partir duquel on peut obtenir l'oxyde de calcium (ou chaux vive) $\text{CaO}(\text{s})$ et l'hydroxyde de calcium (ou chaux éteinte) $\text{Ca}(\text{OH})_2(\text{s})$. La chaux vive est obtenue par calcination du carbonate de calcium selon la réaction :



A 1100 K, on introduit $n = 0,10$ mol de carbonate de calcium dans un réacteur initialement vide de volume V . Le carbonate de calcium se dissocie suivant l'équation de réaction précédemment écrite.

- I.13 Donner l'expression de la constante d'équilibre en fonction de la pression partielle en dioxyde de carbone entre autre.
- I.14 Dans un récipient indéformable de volume 10,0L, vidé au préalable de son air et maintenu à la température constante de 1100 K, on introduit 0,10 mole de carbonate de calcium. Quelle est la composition du système à l'équilibre? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur?
- I.15 On réitère l'expérience avec un récipient de volume 100,0 L. Quelle est la composition du système à l'équilibre? Quelle est la pression régnant alors dans le réacteur?
- I.16 Donner l'allure de la courbe de variation de la pression P dans le réacteur en fonction de son volume variable.

I.3 Solubilité du carbonate de calcium

Le carbonate de calcium CaCO_3 est le composé majeur des roches calcaires comme la craie mais également du marbre. C'est le constituant principal des coquilles d'animaux marins, du corail et des escargots. Il est très peu soluble dans l'eau pure mais beaucoup plus soluble dans une eau chargée en dioxyde de carbone. On donne la constante de solubilité du carbonate de calcium à 298 K : $K_s = 10^{78,4}$.

- I.17 Donner un schéma de Lewis de l'ion carbonate CO_3^{2-} et de l'ion hydrogencarbonate HCO_3^- .
- I.18 Etablir le diagramme de prédominance des différentes espèces carbonatées : ion carbonate, ion hydrogencarbonate, acide carbonique.
- I.19 Ecrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium dans l'eau en négligeant les propriétés basiques des ions carbonate. Exprimer alors la solubilité du carbonate de calcium de deux façons différentes. En déduire sa valeur à 298 K.
- I.20 La valeur expérimentale est de $2 \cdot 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. Proposer une explication quant à la valeur différente obtenue dans la question précédente.
- I.21 Montrer qualitativement qu'une diminution de pH entraîne une augmentation de la solubilité du carbonate de calcium dans l'eau.
- I.22 On tient compte maintenant des propriétés basiques de l'ion carbonate. Exprimer la solubilité du carbonate de calcium en fonction des concentrations des ions carbonate et de ses dérivés.
- I.23 En supposant que le pH de l'océan fluctue entre 8,0 et 8,3, écrire l'équation de la réaction de dissolution du carbonate de calcium des coraux en présence de dioxyde de carbone.

I.4 Cinétique de la dissolution du carbonate de calcium dans une solution acide

On s'intéresse maintenant à la vitesse de la réaction de dissolution du carbonate de calcium selon deux méthodes. Pour cela on étudie l'évolution de la réaction entre le carbonate de calcium $\text{CaCO}_3(\text{s})$ et un volume $V_o = 100 \text{ mL}$ d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration $c_a = 0,10 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$. L'équation de la réaction s'écrit :



On considérera que la totalité du dioxyde de carbone formé se dégage.

- I.24 Quel est le pH de la solution d'acide chlorhydrique?

Première méthode : Dans une première expérience on mesure la pression du dioxyde de carbone apparu en utilisant un capteur de pression différentiel. Le gaz occupe un volume $V=1,0L$ à la température de $25^{\circ}C$. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
p_{CO_2} (Pa)	1250	2280	3320	4120	4880	5560	6090	6540	6940	7170

I.25 Établir la relation donnant la quantité de matière en dioxyde de carbone n_{CO_2} à chaque instant t en fonction de p_{CO_2} .

I.26 Établir la relation entre l'avancement x et n_{CO_2} . Effectuer l'application numérique à $t=100s$ afin de compléter le tableau de valeurs suivant.

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
x (mmol)	0,50	0,92	1,34	1,66	1,97	2,24	2,46	2,64	2,80	

Deuxième méthode : Dans une deuxième expérience on mesure le pH de la solution afin de déterminer $[H^+(aq)]$ en fonction du temps. Les résultats sont regroupés dans le tableau ci-dessous :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
n_{H^+} (mmol)	9,00	8,20	7,30	6,70	6,10	5,50	5,10	4,70	4,40	4,20

I.27 Quelle relation existe-t-il entre n_{H^+} et $[H^+(aq)]$ à tout instant ? Etablir la relation entre n_{H^+} et l'avancement x . Effectuer l'application numérique à $t=10,0s$ afin de compléter le tableau de valeurs suivant :

t(s)	10,0	20,0	30,0	40,0	50,0	60,0	70,0	80,0	90,0	100
x (mmol)	0,90	1,35	1,65	1,95	2,25	2,45	2,65	2,80	2,90	

I.28 Les deux méthodes sont-elles cohérentes ?

Une fois les résultats expérimentaux obtenus on désire déterminer l'ordre de la réaction par rapport à $H^+(aq)$. On utilisera comme expression de la vitesse :

$$v = k[H^+(aq)]^{\alpha}$$

où α est l'ordre de la réaction.

I.29 Définir la vitesse de la réaction par rapport à $[H^+(aq)]$.

I.30 Etablir la relation entre $[H^+(aq)]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 0 par rapport à $H^+(aq)$. Établir alors la relation suivante :

$$x = kV_0t$$

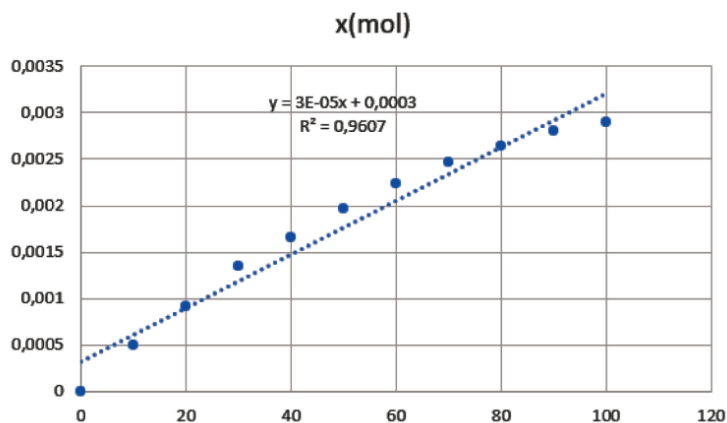
I.31 Etablir la relation entre $[H^+(aq)]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 1 par rapport à $H^+(aq)$. Etablir alors la relation suivante :

$$\ln \frac{c_a V_0 - 2x}{c_a V_0} = -2kt$$

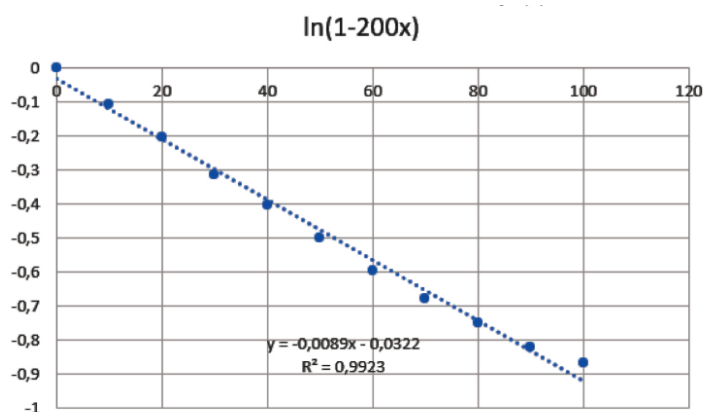
I.32 Etablir la relation entre $[H^+(aq)]$ et le temps en supposant que la réaction est d'ordre 2 par rapport à $H^+(aq)$. Etablir alors la relation suivante :

$$\frac{1}{c_a V_0 - 2x} - \frac{1}{c_a V_0} = \frac{2kt}{V_0}$$

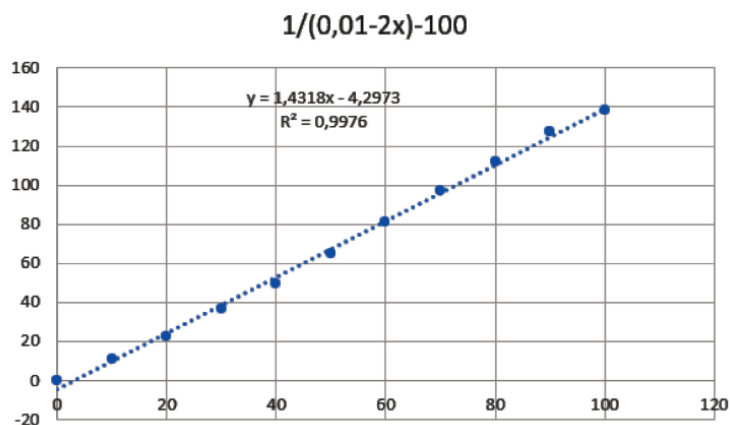
On obtient les graphes suivants :



(a) Graphe 1 : $x=f(t)$



(b) Graphe 2 : $\ln(1-200x)=f(t)$



(c) Graphe 3 : $\frac{1}{0,01-2x} - 100 = f(t)$

I.33 A l'aide des graphes précédents déterminer l'ordre de la réaction et la constante de vitesse dont on précisera l'unité.

I.34 Que pensez-vous quant à la dissolution des coraux dans les océans ?

Annexes

Données :

— Masses molaires atomiques en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$: Ca : 40 ; P : 31 ; O : 16

- Constantes d'acidités des couples acido-basiques de l'acide carbonique H_2CO_3 qui est la forme aqueuse du dioxyde de carbone à 298 K : $K_{a1} = 10^{-6,4}$ et $K_{a2} = 10^{-10,3}$.

Aides au calcul :

- $\sqrt{2} \simeq 1,4$; $\sqrt{3} \simeq 1,73$; $\sqrt{5} \simeq 2,24$; $\sqrt{\frac{3}{2}} \simeq 1,2$; $\sqrt{\frac{5}{2}} \simeq 1,6$
— $10^{-0,2} = 0,63$; $10^{-0,3} = 0,50$; $10^{-0,4} = 0,39$; $10^{-0,5} = 0,32$;
— Pour $T = 1100$ K : $\frac{1}{RT} = 1,1 \cdot 10^{-4} \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$; $RT = 9,1 \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
— Pour $T = 298$ K : $\frac{1}{RT} = 4 \cdot 10^{-4} \text{J}^{-1} \cdot \text{mol}$; $RT = 2,5 \cdot 10^3 \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$

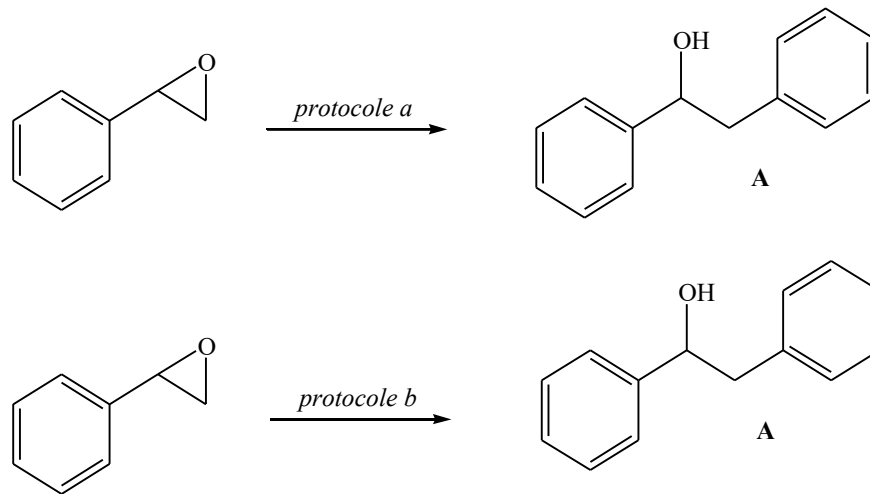
Partie II – Synthèse de la Seychellène

II.1 - Réaction d'un organométallique sur un époxyde

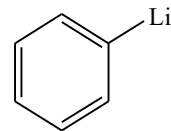
La réaction de composés organométalliques sur un époxyde est une méthode importante pour créer des liaisons C-C. De plus, la nature du métal oriente la régiosélectivité de la réaction sur un époxyde asymétrique. En effet, les organolithiens (R-Li) et les organomagnésiens (RMgX) réagissent différemment vis-à-vis d'un époxyde.

On note que X = Cl ou Br et R une chaîne alkyle ou phényle.

Présentation des résultats expérimentaux



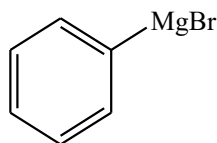
Protocole a : addition de l'époxyde goutte à goutte sur l'organolithien (phényllithium) dans l'éther diéthylique (CH₃CH₂)₂O suivie d'un traitement par hydrolyse acide.



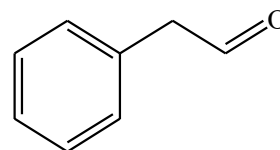
phényllithium

II.1. Proposer un mécanisme permettant de justifier la formation de la molécule A en utilisant le protocole a.

Protocole b : addition de l'organomagnésien (bromure de phénylmagnésium) goutte à goutte sur l'époxyde dans l'éther diéthylique suivie d'un traitement par hydrolyse acide. Dans ces conditions, il se forme du bromure de magnésium (MgBr₂) qui transforme l'époxyde en un isomère présentant une fonction aldéhyde dont la formule topologique est la suivante :



bromure de phénylmagnésium



On place 1,34 g de bromobenzène ($M = 157 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) et 200 mg de magnésium ($M = 24,3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dans 5 mL d'éther diéthylique dans un ballon. À la fin de la synthèse magnésienne et à l'aide d'une ampoule de coulée isobare, on additionne 500 mg de l'époxyde ($M = 120 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$) dissous dans 5 mL d'éther diéthylique anhydre. Après l'addition, le mélange est chauffé au reflux pendant 10 min, refroidi à température ambiante, puis traité avec 10 mL d'acide sulfurique à 10 %. La phase organique est séchée par du sulfate de magnésium anhydre et le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif.

On obtient une masse $m = 646 \text{ mg}$ du produit **A** ($M = 198 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$).

II.2. Faire un schéma annoté du montage de la synthèse.

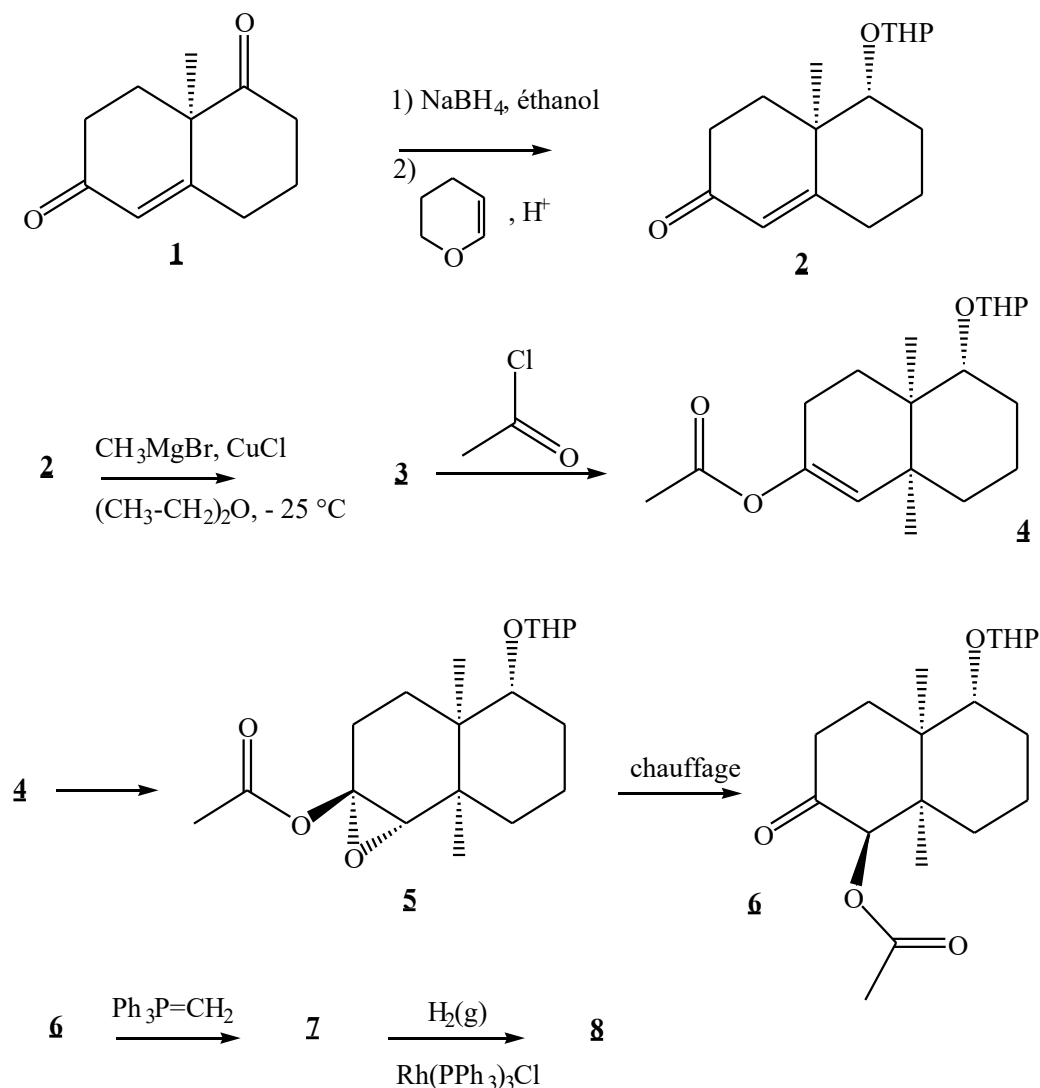
II.3. Justifier le choix du solvant de la synthèse. Quel est le rôle de l'acide sulfurique ?

II.4. Déterminer le rendement de la réaction.

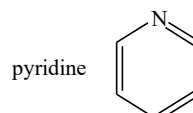
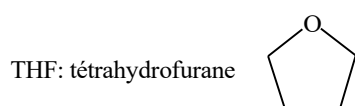
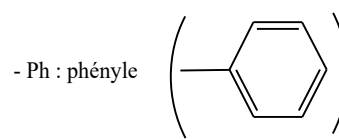
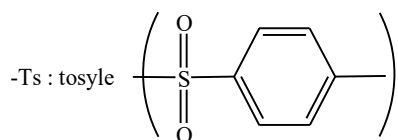
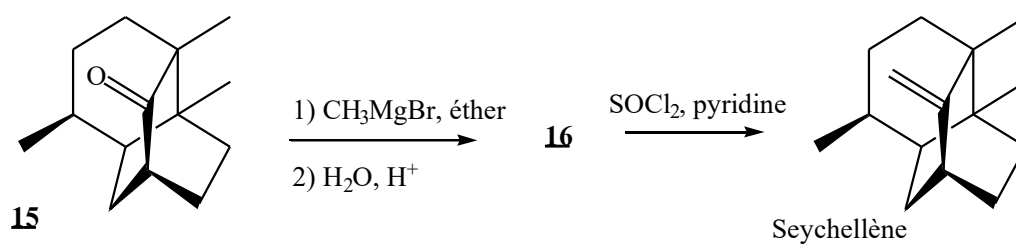
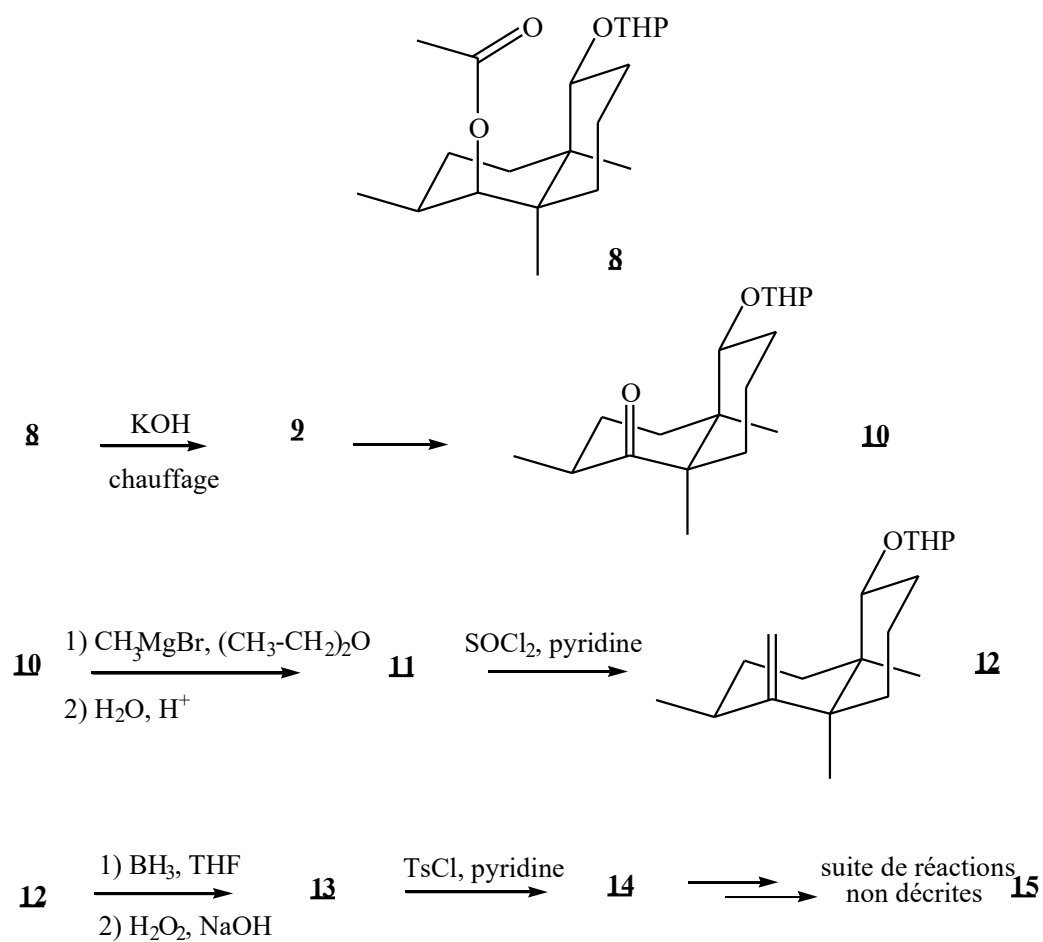
II.2 - Synthèse de la (\pm) seychellène

La (-)-seychellène est un composé minoritaire dans l'huile essentielle de Patchouli.

La synthèse décrite ci-après permet l'obtention d'un mélange racémique de la seychellène.



La molécule **8** peut aussi être représentée à l'aide de la représentation suivante :

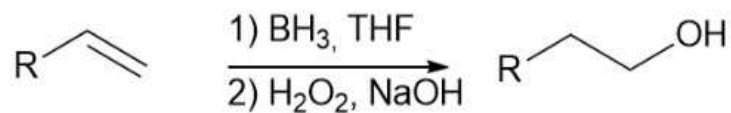


- II.5.** Donner le descripteur stéréochimique du carbone asymétrique de la molécule 1 en justifiant la réponse à l'aide des règles de Cahn, Ingold et Prelog.
- II.6.** Calculer la variation du nombre d'oxydation du carbone fonctionnel modifié entre les molécules 1 et 2. En déduire le rôle du tétrahydruroborate de sodium (NaBH_4) lors de cette réaction en justifiant la réponse.
- II.7.** Proposer un mécanisme pour la formation de la molécule 2.
- II.8.** Identifier précisément le rôle du groupement THP ajouté dans la molécule 2.
- II.9.** Dans ces conditions, l'organocuivreux CH_3Cu se forme et réagit sur la molécule 2 par une addition dite (1,4). Montrer que la molécule 2 possède deux sites électrophiles et proposer un mécanisme pour la formation de 3 en absence d'hydrolyse acide.
- II.10.** Proposer un mécanisme d'obtention de 4 à partir de 3.
- II.11.** Nommer la fonction chimique obtenue dans l'étape de formation de 4 à partir de 3.
- II.12.** Nommer la fonction chimique obtenue dans l'étape de formation de 5 à partir de 4.
- II.13.** Donner la structure de 7.
- II.14.** Donner la représentation de la molécule 8 et préciser le bilan de la réaction de sa formation.
- II.15.** Proposer une structure pour le composé 9 ainsi que le mécanisme de sa formation.
- II.16.** Proposer des conditions opératoires pour obtenir le composé 10.
- II.17.** Donner la représentation de la molécule 11.
- II.18.** Proposer un mécanisme pour la formation du composé 12.
- II.19.** Donner la représentation de 13.
- II.20.** Donner la représentation de 14 et justifier l'utilité de cette étape.
- II.21.** Donner la représentation de la molécule 16.
- II.22.** On obtient un mélange racémique de la seychellène. Après avoir rappelé la définition d'un mélange racémique, décrire une technique expérimentale permettant d'effectuer le dédoublement d'un racémique

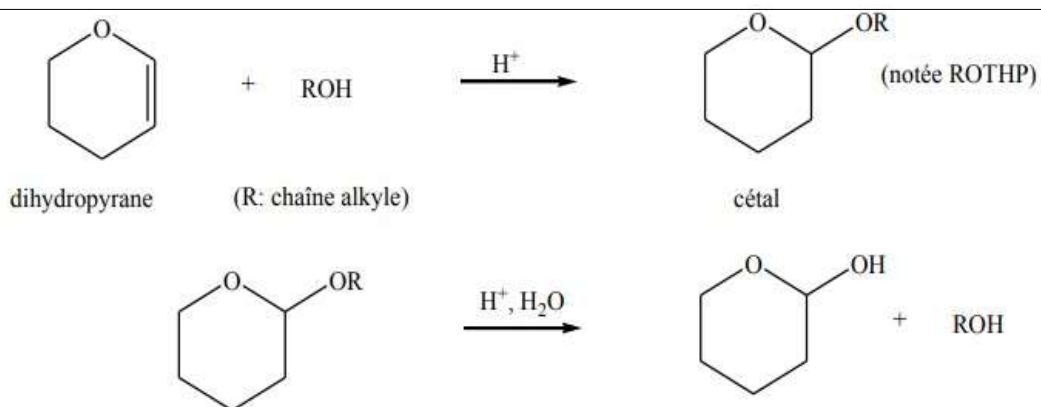
Documents annexes

Document 1 : Séquence hydroboration/oxydation

Il est possible de convertir un alcène en alcool à l'aide d'une séquence de deux étapes nommée hydroboration oxydation selon le bilan suivant :

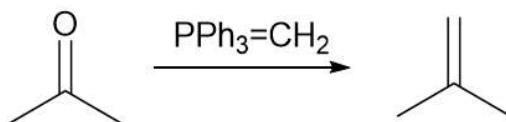


Document 2 : Protection de la fonction alcool



Document 3 : Réaction de Wittig

Il est possible de convertir un carbonyle en alcène à l'aide de la réaction de Wittig. Celle-ci fait intervenir un composé nommé ylène, comprenant un atome de phosphore. Le bilan est le suivant :



Document 4: Réduction par le dihydrogène

Il est possible de réduire un alcène en présence de dihydrogène et d'un catalyseur métallique comme à base de palladium, de nickel ou de rhodium. Le schéma réactionnel est le suivant :

