

Concours en Physique et Chimie

Epreuve de Chimie

| | | | |
|------------------|----------------------|---------------------|--------------|
| Durée : 3 Heures | Date : 6 Juin 2000 | Heure : 8 H | Nb pages : 6 |
| Barème : / 20 | Partie A : 12 points | Partie B : 8 points | |

Les candidats sont tenus de justifier leurs réponses
au moins en quelques lignes.

PARTIE A

EXERCICE I

Donnés

- Masses molaires atomiques en g.mol^{-1}
 $\text{Ni} = 58,71$; $\text{O} = 16$.
- Rayon ionique de l'ion oxyde:
 $r(\text{O}^{2-}) = 1,40 \text{ \AA}$
- Masse volumique de l'oxyde de nickel NiO en g.cm^{-3} :
 $\rho = 6,811$.
- Nombre d'Avogadro: $N_A = 6,02.10^{23}$

L'oxyde de nickel cristallise dans une structure du type NaCl .

1°) Préciser pour ce composé le système cristallin et le type de réseau.

2°) a) Calculer l'arête de la maille de cet oxyde.

b) Exprimer le taux d'occupation de l'espace (compacité) dans cette maille en fonction des rayons ioniques du nickel (r^+) et de l'oxygène (r^-).

c) Calculer la valeur de cette compacité.

3°) En chauffant l'oxyde de nickel à l'air, il devient non stœchiométrique par défaut en nickel et garde le même paramètre de maille que celui du composé stœchiométrique. Sachant que sa masse volumique est égale à $6,798 \text{ g/cm}^3$, en déduire:

a) l'écart à la stœchiométrie;

b) le rapport atomique O/Ni .

EXERCICE III

Le numéro atomique du carbone C est égal à 6.

1°) Tracer le diagramme énergétique des orbitales moléculaires pour les entités chimiques C_2 et C_2^{2+} . On se limitera aux orbitales moléculaires issues de la couche externe du carbone.

2°) En déduire pour ces deux entités:

- a) la structure électronique;
- b) l'ordre de liaison;
- c) les propriétés magnétiques.

3°) Comparer pour ces deux entités:

- a) les distances internucléaires;
- b) les énergies de dissociation.

PARTIE B

EXERCICE 1

L'action à froid, d'une solution diluée de permanganate de potassium ($KMnO_4$), sur l'alcène A de structure $C_6H_5-CH=CH-C_6H_5$, engendre la formation d'un composé méso B de formule brute $C_{14}H_{14}O_2$.

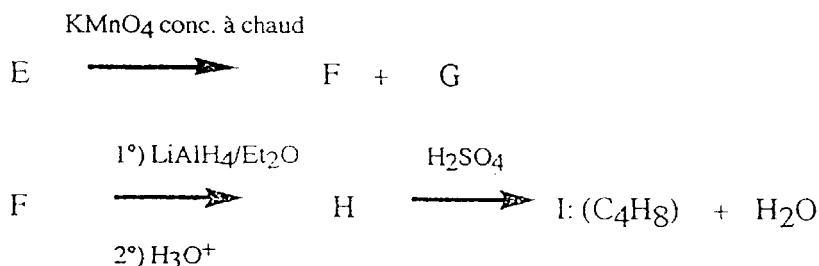
1°) Préciser la stéréochimie géométrique (Z ou E) de l'alcène A de départ. Justifier votre réponse en détaillant le mécanisme de passage de A à B.

2°) Déterminer la configuration absolue des carbones asymétriques de B.

3°) Représenter, en projection de Fischer, le stéréoisomère B obtenu.

EXERCICE 2

On se propose d'effectuer une série de réactions à partir du composé E de structure $(CH_3)_2CH-CH=CH-CH_3$



Question 1

- a- Ecrire le nom du composé E selon la nomenclature internationale.
- b- Donner la structure des composés F, G, H et I.

✓

Le dérivé G traité par l'éthanol en milieu acide sulfurique, engendre la formation de K. L'action d'un excès d'iodure de méthylmagnésium sur K conduit, après hydrolyse acide du mélange réactionnel, aux produits L et M.

Question 2

a- Déterminer la formule semi-développée des composés K, L et M, sachant que L est un alcool tertiaire.

b- Développer le mécanisme réactionnel de formation du composé K.

EXERCICE 3

Un chimiste a synthétisé au laboratoire deux esters N1 et N2 de masse molaire $M=116$; de même formule brute et dont la composition centésimale a donné les pourcentages massiques suivants:

$\%C= 62,07$; $\%H=10,34$ et $\%O= 27,59$

1°) Déterminer, la formule brute correspondant aux esters N1 et N2, à partir des masses molaires atomiques suivantes exprimées en g.mol^{-1} : $C= 12$; $H= 1$ et $O= 16$.

2°) Les spectres IR et RMN du proton des deux esters N1 et N2 sont représentés par les figures 1-a et 1-b. Indexer ces spectres et en déduire la structure des composés N1 et N2.

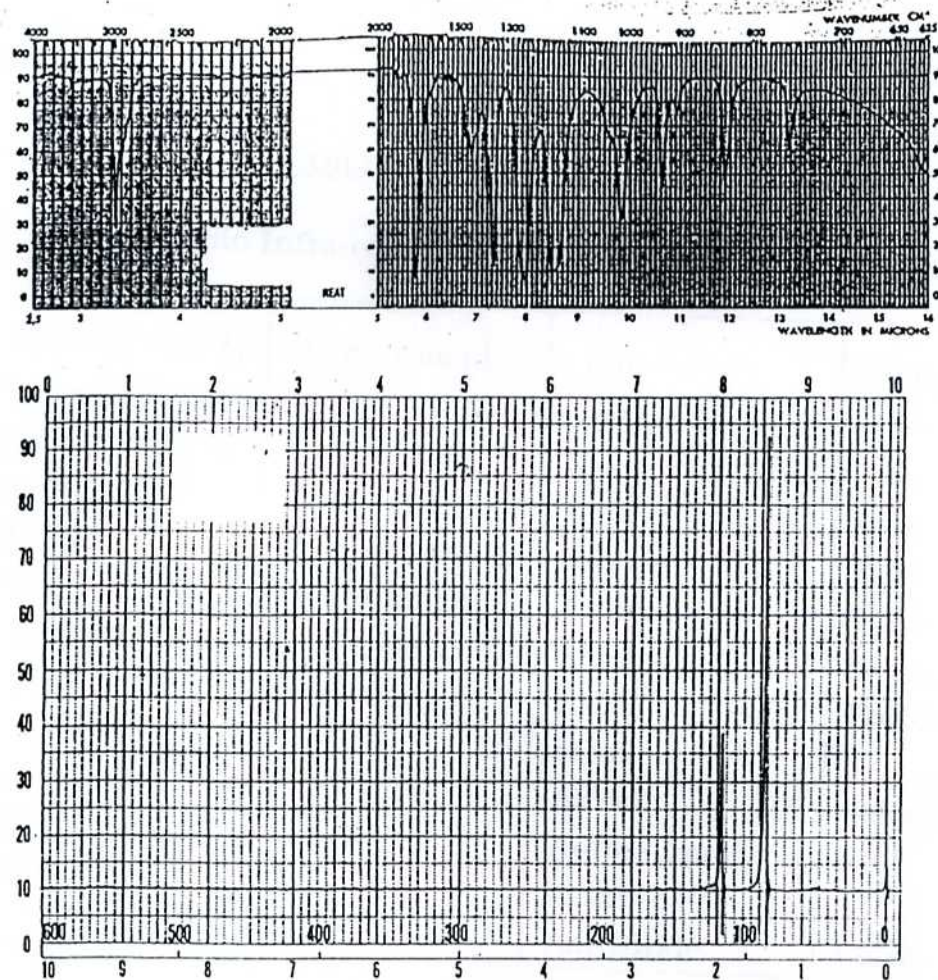


Figure 1-a: Spectres IR et RMN ¹H du produit N1

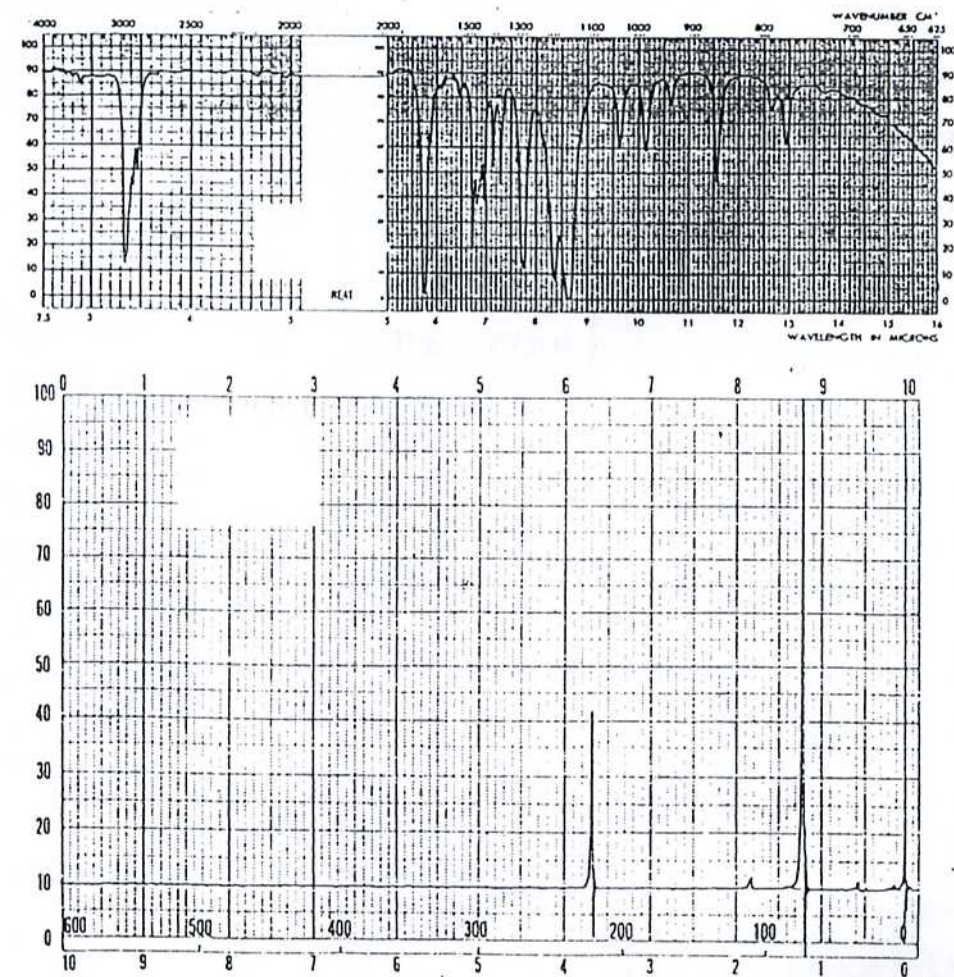


Figure 1-b: Spectres IR et RMN ¹H du produit N2

TABLES DE DONNEES NUMERIQUES

Spectroscopie Infra-rouge: fréquence de vibration d'un groupement

| Position (cm ⁻¹) | Groupement | Fonction | Aspect-intensité |
|------------------------------|-----------------|---------------------------------|------------------|
| 3650 - 3590 | -O-H libre | alcool et phénol | Fine - variable |
| 3400 - 3300 | -C \equiv C-H | Alcyne | Fine - forte |
| 3100 - 3010 | >C= C-H | Alcène | Fine - moyenne |
| 3050 - 3030 | = CH Aromatique | Aromatique | Fine - moyenne |
| 2820 - 2720 | CH de -CHO | Aldéhyde | Fine - moyenne |
| 1750 - 1700 | >C= O | Ester-aldéhyde cétone- acide | Forte |
| 1680 -1620 | >C= C< | Alcène | variable |
| 1600 -1500 | >C= C< | Aromatique | Fine |
| 1300 -1100 | C-O | Acide- ester- Anhydride | Forte |

Résonance magnétique nucléaire du ¹H: δ exprimé en ppm par rapport au tétraméthylsilane (Me₄Si):

| Protons -CH ₃ | δ | Protons -CH ₂ | δ | Protons -CH | δ |
|------------------------------------|----------|-----------------------------------|----------|----------------------|----------|
| CH ₃ -CH ₂ - | 0,9 | -CH ₂ -CH ₃ | 1,3 | > CH-CH ₃ | 1,5 |
| CH ₃ -C= C | 1,6 | -CH ₂ -C= C | 2,1-2,3 | -CH-C= C | 2,5 |
| CH ₃ -O-CO-R | 3,7 | -CH ₂ -O-CO-R | 4,1 | -CH-COO-R | 8 |
| CH ₃ -CO-R | 2,1- 2,2 | -CH ₂ -CO-R | 2,4 | -CH-CO-R | 2,5-2,7 |
| CH ₃ -Ar | 2,3- 2,4 | -CH ₂ -Ar | 2,7 | -CH-Ar | 3,0 |
| CH ₃ -COAr | 2,6 | -CH ₂ -CO-Ar | 2,9 | -CH-CO-Ar | 3,3 |
| C ₆ H ₆ | 7,27 | Ar-H | 7,0-9,0 | R-COOH | 9,5-14 |

X