

CONCOURS NATIONAL D'ADMISSION DANS LES GRANDES ECOLES D'INGENIEURS**(Concours national DEUG)**

Epreuve spécifique à l'option Chimie

CHIMIE - PARTIE II**Durée : 2 heures**

N.B. : Le candidat attachera la plus grande importance à la clarté, à la précision et à la concision de la rédaction. Si un candidat est amené à repérer ce qui peut lui sembler être une erreur d'énoncé, il le signalera sur sa copie et devra poursuivre sa composition en expliquant les raisons des initiatives qu'il a été amené à prendre.

Les calculatrices sont autorisées
--

Exercice I

Selon la température et la pression, l'eau solide ou glace présente différentes formes cristallines ou variétés allotropiques, dont les structures ont été déterminées par la diffraction des rayons X et par la diffraction neutronique.

- I.1. Indiquer la configuration électronique de l'atome d'oxygène.
- I.2. Rappeler, à l'aide de la méthode VSEPR, la géométrie de la molécule d'eau.
- I.3. Indiquer par un schéma, comment une molécule H_2O de la glace peut être reliée à quatre autres molécules d'eau par liaisons hydrogène (liaisons faibles).
- I.4. Préciser alors, en le justifiant, la répartition de ces liaisons dans l'espace.
- I.5. La glace ordinaire, variété stable à 273 K et sous 1 bar, est la glace I. Sa structure est hexagonale. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau occupent les mêmes positions que dans un empilement hexagonal compact (hc), mais ils ne sont pas tangents entre eux. Par ailleurs, un site tétraédrique sur deux est occupé par un autre atome d'oxygène. L'allure de la maille de la glace I est représentée par la **figure 1**. Par souci de clarté du dessin, seuls les atomes d'oxygène sont mentionnés sur cette figure. C'est un prisme droit, à base losange avec un angle de 60° et dont les paramètres sont : $a = b = 451 \text{ pm}$ et $c = 736 \text{ pm}$.

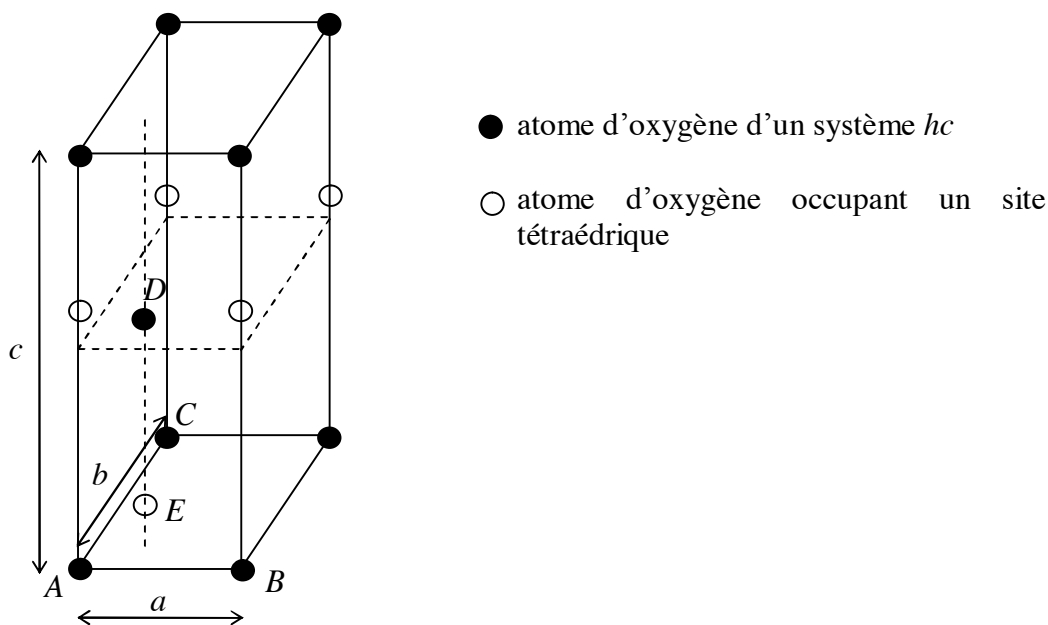


Figure 1 – Maille de la glace I

- a) Les atomes $ABCD$, tels que représentés sur la **figure 1**, forment un tétraèdre régulier ou site tétraédrique dont le centre est occupé par l'atome E . Représenter ce site inscrit dans un cube d'arête p , E étant au centre du cube et A, B, C et D occupant quatre des huit sommets.
- b) Calculer la valeur de p .
- c) Dans la question **I.5.a**, seuls les atomes d'oxygène ont été considérés et représentés. Maintenant, on prend en compte la molécule d'eau, située au centre du cube, dans son intégralité (atomes d'oxygène et d'hydrogène). Représenter dans le cube, pour cette molécule centrale, toutes les liaisons oxygène-hydrogène mises en jeu.

d) Calculer la longueur de la liaison faible hydrogène dans la glace I, sachant que la longueur de la liaison covalente $O-H$ dans la molécule d'eau est de 98 pm.

I.6. Le nombre d'atomes d'oxygène appartenant en propre à la maille représentée sur la **figure 1** est de 4.

a) Calculer le volume de la maille.

b) Calculer la masse volumique de la glace I.

c) Quelle propriété physique remarquable de la glace par rapport à l'eau retrouve-t-on ?

I.7. La glace III (243 K, 3 kbar) a une structure cubique qui dérive de celle du diamant : les atomes d'oxygène des molécules d'eau forment une structure cubique à faces centrées avec occupation d'un site tétraédrique sur deux. Le paramètre de cette maille cubique est de 635 pm.

a) Combien de sites tétraédriques renferme ce type de maille ?

b) Calculer la longueur de la liaison faible hydrogène dans la glace III, la longueur de la liaison covalente étant inchangée par rapport à la glace I (98 pm, cf. question **I.5.d**). Commenter le résultat obtenu.

c) Calculer la masse volumique de la glace III et interpréter le résultat obtenu.

I.8. L'enthalpie de sublimation de la glace I à 273 K est :

$$\Delta H_{sub}^{\circ} = 51 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

a) Estimer, à partir de cette donnée, la valeur de l'énergie de la liaison faible hydrogène dans la glace, en admettant que la cohésion du cristal ne soit due qu'aux seules liaisons faibles hydrogène.

b) En réalité, cette valeur est surestimée. Pourquoi ?

c) L'enthalpie de fusion de la glace I à 273 K est :

$$\Delta H_{fus}^{\circ} = 5,98 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} .$$

Commenter rapidement ce résultat.

Données :

Numéro atomique de l'atome d'oxygène : $Z = 8$.

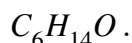
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masse molaire ($\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$) : $H : 1,0$

$O : 16,0$.

Exercice II

On effectue la synthèse d'un composé de formule :



II.1. On fait réagir sur l'acide monochloracétique $ClCH_2-CO_2H$ du cyanure de sodium $NaCN$.

- De quel type de réaction s'agit-il ?
- On obtient le composé **A**. Donner la formule de **A**.

II.2. a) Comment obtenir, à partir de **A**, l'acide propanedioïque ou acide malonique **B** ?

- Donner la formule de **B**.

II.3. $B + 2C_2H_5OH \longrightarrow C$

Donner la formule de **C**.

II.4. On fait réagir mole à mole l'ion éthanolate $C_2H_5O^\ominus$ en milieu éthanol sur **C**. On obtient un carbanion **D**.

- Justifier la formation de ce carbanion.
- Ecrire la réaction et donner la formule de **D**.
- Ce carbanion est stabilisé par mésomérie. Indiquer les formes mésomères correspondantes.

II.5. On fait réagir sur **D** une mole d'iodoéthane C_2H_5I pour donner **E**. Ecrire la réaction et donner la formule de **E**.

II.6. On fait réagir sur **E** l'éthanolate de sodium puis de l'iodoéthane. Quel est le produit **F** obtenu ?

II.7. **F** est hydrolysé en milieu acide et on obtient **G**. Quelle est la formule de **G** ?

II.8. Par chauffage, **G** se décarboxyle pour donner un monoacide **H**. Quelle est la formule de **H** ?

II.9. $H \xrightarrow{LiAlH_4} I$

I est le produit final.

- De quel type est cette réaction ?
- Donner la formule de **I**.
- Quel est le nom de ce produit ?

Fin de l'énoncé.