

Partie I : Chimie inorganique

NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Tous les gaz sont assimilés à des gaz parfaits.
- Lorsqu'aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- On assimile les activités a_i des espèces dissoutes au rapport de leur concentration à la concentration standard $C^\ominus$. Toutes les deux étant exprimées en mol.L^{-1} .

Notations :

- Les abréviations suivantes sont utilisées pour désigner l'état physique des constituants : (g) pour gazeux, (sd) pour solide, (liq) pour liquide et (aq) pour aqueux.
- Ln : logarithme népérien.
- $\log_{10}$: logarithme à base 10.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- $(R \times T)/F \times \text{Ln}(10) - 0,06 \text{ V}$ à 298 K.
- Pression atmosphérique : $p_{\text{atm}} = 1 \text{ atm} \approx 1 \text{ bar}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Numéros atomiques Z de : l'argent (Ag) = 47 ; azote (N) = 7 et l'hydrogène (H) = 1.

Potentiers redox standard à 298 K et à pH = 0 :

Couple redox	$E^\ominus (\text{V})$
$\text{Ag}^+_{(\text{aq})}/\text{Ag}_{(\text{sd})}$	0,799
$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	0,000
$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$	1,230

Produits de solubilités à 298 K :

- $K_s (\text{Mg}(\text{OH})_{2(\text{sd})}) = 8,9 \times 10^{-12}$.
- $K_s (\text{AgCl}_{(\text{sd})}) = 1,6 \times 10^{-10}$.

Produit ionique de l'eau à 298 K : $K_e = 10^{-14}$

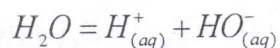
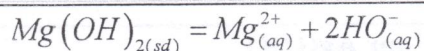
Conversion : $1 \text{ bar} = 10^5 \text{ Pa}$

PROBLÈME I : PRÉCIPITATIONS COMPÉTITIVES

Dans ce problème la température est fixée à 298K et on suppose qu'il ne se forme pas de complexes.

1) Donner l'expression puis calculer :

1-a) La solubilité de $Mg(OH)_{2(sd)}$ dans l'eau pure.



En négligeant les ions HO^- provenant de l'eau devant ceux de $Mg(OH)_2$, on obtient :

$$K_s = [Mg^{2+}] \times [HO^-]^2$$

$$K_s = s \times (2 \times s)^2 = 4 \times s^3$$

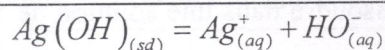
$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}}$$

Application numérique :

$$s = \sqrt[3]{\frac{8,9 \times 10^{-12}}{4}} = 1,3 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

Vérification de l'hypothèse $[HO^-]_{eau} \ll [HO^-]_{précipité}$

1-b) Le produit de solubilité $K_s (Ag(OH)_{(sd)})$, sachant que la solubilité de $Ag(OH)_{(sd)}$ dans l'eau pure est de $1,462 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.



$$K_s = [Ag^+] \times [HO^-]$$

$$K_s = s^2$$

Application numérique :

$$K_s = (1,462 \times 10^{-4})^2 \approx 2,14 \times 10^{-8}$$

1-c) La valeur du pH de la solution saturée en $Ag(OH)$ dans l'eau pure.

$$K_s = [Ag^+] \times [HO^-]$$

$$K_s = [Ag^+] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)$$

$$[H^+] = [Ag^+] \times \frac{K_e}{K_s}$$

$$pH = -\log_{10}([H^+]) = -\log_{10} \left([Ag^+] \times \frac{K_e}{K_s} \right)$$

Application numérique :

$$pH = -\log_{10} \left(1,462 \times 10^{-4} \times \frac{10^{-14}}{2,14 \times 10^{-8}} \right) = 10,2$$

2) A une solution contenant 10^{-3} mole par litre de chacun des ions Mg^{2+} et Ag^+ , on ajoute progressivement une solution de soude NaOH assez concentrée pour que le volume varie peu pendant l'expérience.

2-a) Déterminer pour chaque hydroxyde la valeur de la concentration de l'ion HO^- quand il commence à précipiter.

La précipitation est possible du moment où $Q > K_s$

Pour $Mg(OH)_2$:

$$Q = [Mg^{2+}_{(aq)}] \times [HO^-_{(aq)}]^2 > K_s (Mg(OH)_{2(sd)})$$

$$[HO^-_{(aq)}] > \sqrt{\frac{K_s (Mg(OH)_{2(sd)})}{[Mg^{2+}_{(aq)}]}}$$

Application numérique :

$$[HO^-_{(aq)}] > \sqrt{\frac{8,9 \times 10^{-12}}{10^{-3}}} = 9,4 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

Pour $Ag(OH)$:

$$Q = [Ag^+_{(aq)}] \times [HO^-_{(aq)}] > K_s (Ag(OH)_{(sd)})$$

$$[HO^-_{(aq)}] > \frac{K_s (Ag(OH)_{(sd)})}{[Ag^+_{(aq)}]}$$

Application numérique :

$$[HO^-_{(aq)}] > \frac{2,14 \times 10^{-8}}{10^{-3}} = 2 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

2-b) Dédurre de ce qui précède, lequel des hydroxydes précipite le premier. Justifier la réponse.

La valeur de la concentration de HO^- la plus faible est celle provenant de $Ag(OH)$ donc c'est celui qui précipite le premier.

3) Calculer la quantité de matière de $Ag(OH)_{(sd)}$ que l'on peut dissoudre dans une solution de 100 mL de $AgNO_{3(aq)}$ de concentration $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.

Les Ag^+ apportés de $Ag(OH)$ sont négligeable devant ceux apportés par $AgNO_3$ car $Ag(OH)$ est encore moins soluble dans $AgNO_3$ que dans l'eau pure (d'après la loi de modération) donc :

$$[Ag^+] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[HO^-] = \frac{K_s (Ag(OH)_{(sd)})}{[Ag^+]}$$

$$[HO^-] = \frac{2,14 \times 10^{-8}}{10^{-3}} = 2,14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$$

En négligeant HO^- venant de l'eau $\rightarrow s' = 2,14 \times 10^{-5} \text{ mol.L}^{-1}$.

Pour 100 mL : on peut dissoudre $n_{Ag(OH)} = [Ag^+] \times V = 2,14 \times 10^{-5} \times 100 \times 10^{-3} = 2,14 \times 10^{-6} \text{ mol}$

PROBLÈME II : COMPLEXE

1) Donner la définition d'un complexe.

Les complexes sont des composés de coordination. Ils sont constitués d'un atome ou d'un ion métallique central qui se comporte comme un acide de Lewis, auquel sont fixées par des liaisons de covalence dative des bases de Lewis appelées ligands

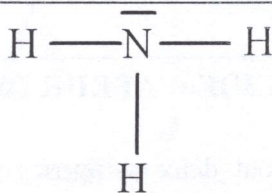
2) Donner la structure électronique de l'atome d'argent à l'état fondamental.

$^{47}\text{Ag} : (1s)^2 (2s)^2 (2p)^6 (3s)^2 (3p)^6 (4s)^2 (3d)^{10} (4p)^6 (5s)^1 (4d)^{10}$

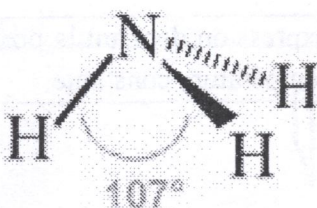
3) Déduire de cette structure, la position de l'argent dans le tableau périodique.

Dernier niveau occupé : $5s \rightarrow 5^{\text{ème}}$ ligne.

Nombre d'électrons de valence : 11 dans $(5s+4d) : \rightarrow 11^{\text{ème}}$ colonne.

4) Représenter la structure de Lewis de la molécule d'ammoniac NH_3 .5) Quelle est la géométrie de NH_3 ? Justifier par la théorie V.S.E.P.R.

La géométrie de la molécule AX_2E_1 est pyramide à base triangulaire.

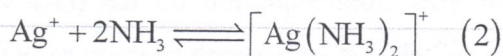
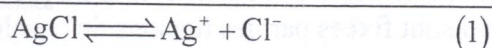
6) Donner une représentation spatiale de la molécule NH_3 .

7) En solution aqueuse concentrée en ammoniac, les ions Ag^+ provenant du chlorure d'argent, se complexent pour former l'entité chimique $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

7-a) Donner le nom du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$.

Ion diammine d'argent (I)

7-b) Donner l'expression puis calculer la constante de formation du complexe $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$ à 298 K, sachant que la solubilité de AgCl dans une solution d'ammoniac de concentration 1 mol.L^{-1} est $s' = 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$.



$$K_f = \frac{[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+}{[\text{Ag}^+] \times [\text{NH}_3]^2}$$

$$K_s = [\text{Ag}^+] \times [\text{Cl}^-] = [\text{Ag}^+] \times s'$$

$$[\text{Ag}^+] = \frac{K_s}{s'} = \frac{1,6 \times 10^{-10}}{5 \times 10^{-2}} = 0,32 \times 10^{-8} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+ = s' - [\text{Ag}^+] = 5 \times 10^{-2} - 0,32 \times 10^{-8} \approx 5 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$[\text{NH}_3] = 1 - 2 \times [\text{Ag}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$$

$$K_f = \frac{5 \times 10^{-2}}{0,32 \times 10^{-8} \times 1^2} = 1,56 \times 10^7$$

PROBLÈME III : ÉQUILIBRE LIQUIDE-VAPEUR DES MÉLANGES BINAIRES

A) MÉLANGE IDÉAL :

L'argent (noté A) et le cuivre (noté B) sont deux composés miscibles en phase liquide et ayant un comportement supposé idéal. En phase gazeuse, le mélange est considéré comme un gaz parfait.

1) Sachant que la phase gazeuse est en équilibre avec le mélange liquide.

1-a) Donner l'expression des pressions partielles p_A de (A) et p_B de (B) en fonction de la fraction molaire de B dans la phase liquide x_B .

$$\text{La loi de Raoult : } p_A = x_A \times p_A^* = (1 - x_B) \times p_A^*$$

$$p_B = x_B \times p_B^*$$

1-b) Dédurre de ce qui précède, l'expression donnant la pression totale p en fonction de la fraction molaire x_B en phase liquide, à une température constante.

$$p_B = x_B \times p_B^*$$

$$p_A = (1 - x_B) \times p_A^*$$

$$p = p_A + p_B = (1 - x_B) \times p_A^* + x_B \times p_B^* = p_A^* + x_B \times (p_B^* - p_A^*)$$

2) Représenter sur la figure de la page suivante, les courbes : $p_A = f(x_B)$, $p_B = f(x_B)$ et $p = f(x_B)$.

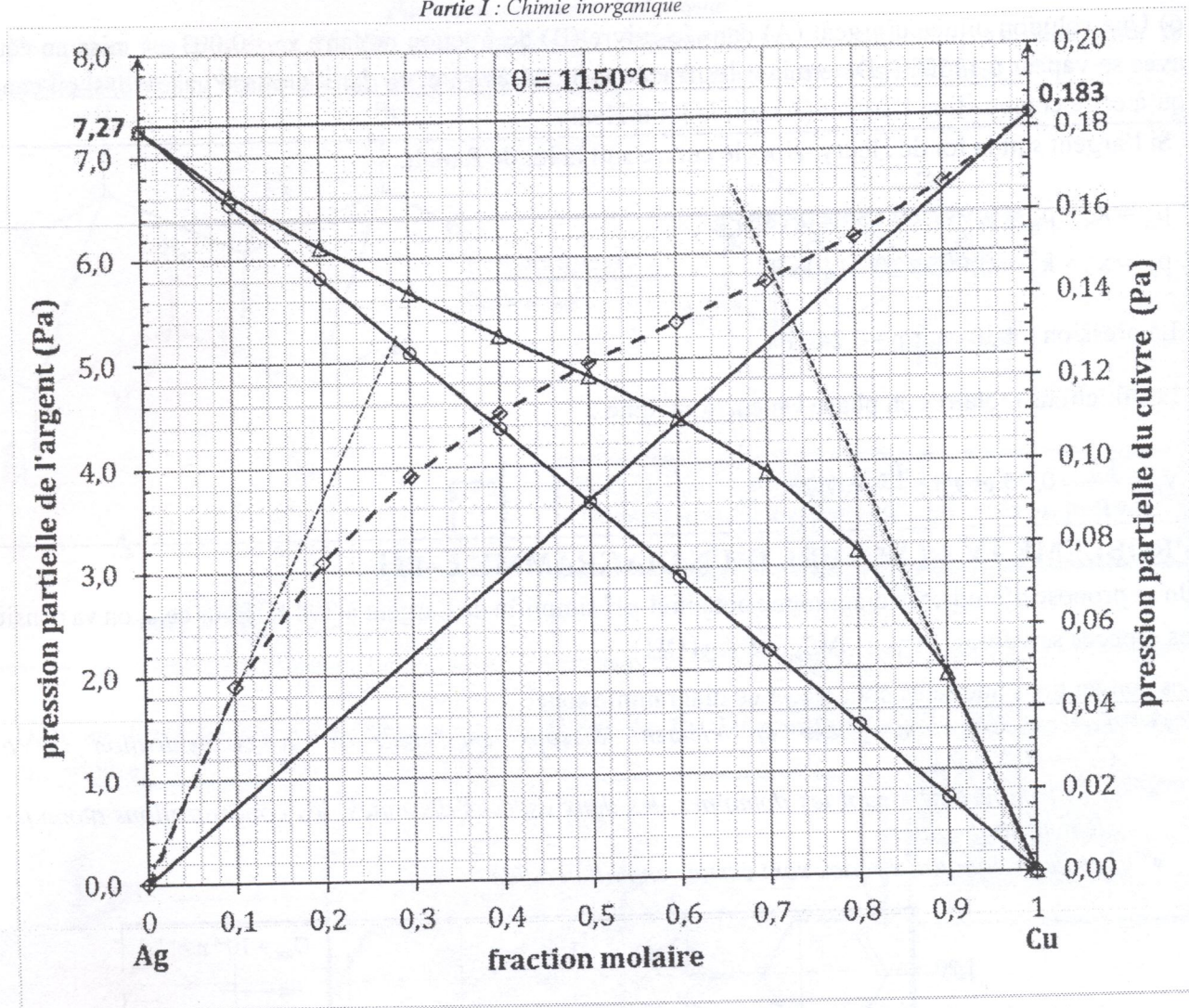
Répondre sur la figure de la page 7.

3) Quel est le composé le plus volatil ? Justifier la réponse.

$$p_A^* \gg p_B^* \rightarrow T_{\text{eb}}(\text{A}) \ll T_{\text{eb}}(\text{B}) \rightarrow \text{A est plus volatil que B}$$

B) MÉLANGE RÉEL :

Le mélange réel s'éloigne cependant de l'idéalité précédente et à l'aide des mesures expérimentales effectuées à 1150°C , on a pu construire les courbes donnant les variations des pressions partielles p_A et p_B en fonction de la fraction molaire x_B en phase liquide (voir page suivante).



4) Le mélange cuivre-argent se fait-il avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier.

Écart positif par rapport à la loi de Raoult $\rightarrow \Delta_{\text{mel}}H > 0 \rightarrow$ absorption de chaleur.

5) Déterminer les constantes de Henry de (A) et de (B) à 1150°C .

Les constantes de Henry sont les pentes des tangentes aux courbes au voisinage de $x=0$.

$$k_{\text{Ag}}^H = \frac{6-0}{0,3-0} = 20 \text{ Pa}$$

$$k_{\text{Cu}}^H = \frac{0,10-0}{0,22-0} = 0,45 \text{ Pa}$$

6) Une solution diluée d'argent (A) dans le cuivre (B) de fraction molaire $x_A = 0,003$ est mise en équilibre avec sa vapeur à 1150°C . Déterminer les fractions molaires y_A et y_B dans la phase gazeuse, si on considère qu'à cette composition l'argent (A) suit la loi d'Henry.

Si l'argent suit la loi de Henry, alors le cuivre suit la loi de Raoult.

$$p_B = x_B \times p_B^* = 0,997 \times 0,183 = 0,182 \text{ Pa}$$

$$p_A = x_A \times k_A^H = 0,003 \times 20 = 0,06 \text{ Pa}$$

La pression totale vaut $p = 0,242 \text{ Pa}$.

Les fractions molaires en phase vapeur sont donc :

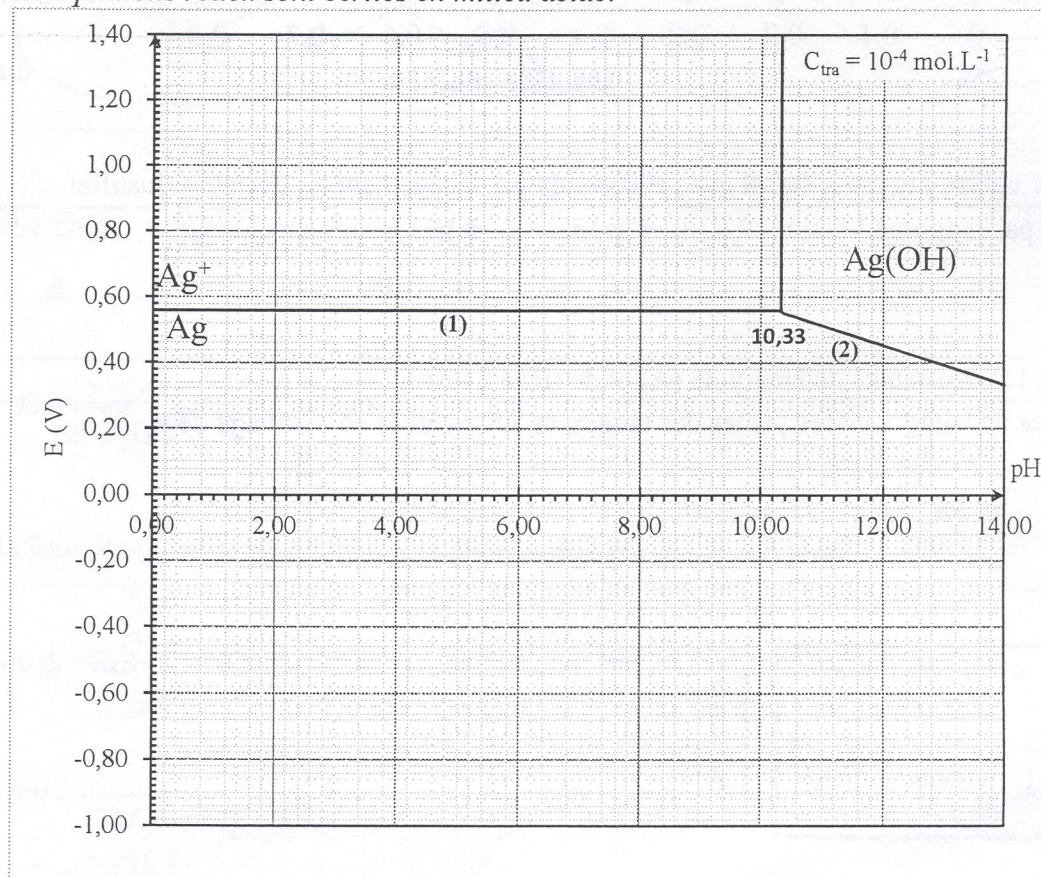
$$y_B = \frac{p_B}{p} = 0,75 \text{ et } y_A = \frac{p_A}{p} = 0,25$$

PROBLÈME IV : LECTURE D'UN DIAGRAMME E-PH

On se propose d'étudier le diagramme potentiel-pH simplifié de l'argent à 298 K . Pour cela, on va considérer les espèces suivantes : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$ et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$.

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration du tracé. $C_{\text{tra}} = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$.
- À la frontière séparant les domaines des deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément sont égales.
- Les demi-équations redox sont écrites en milieu acide.



1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément argent dans les espèces chimiques suivantes : $\text{Ag}_{(\text{sd})}$, $\text{Ag}_{(\text{aq})}^+$, et $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}$. Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.

n.o(Ag)	Espèces correspondantes
+I	Ag^+ ; $\text{Ag}(\text{OH})$
0	Ag

2) Déterminer à partir du diagramme, le produit de solubilité $K_s(\text{Ag}(\text{OH}))$.



$$K_s = [\text{Ag}^+] \times \left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]} \right)$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([\text{Ag}^+]) - \log_{10}\left(\frac{K_e}{[\text{H}^+]}\right)$$

$$pK_s = -\log_{10}(C_{\text{tra}}) - \log_{10}(K_e) + \log_{10}([\text{H}^+])$$

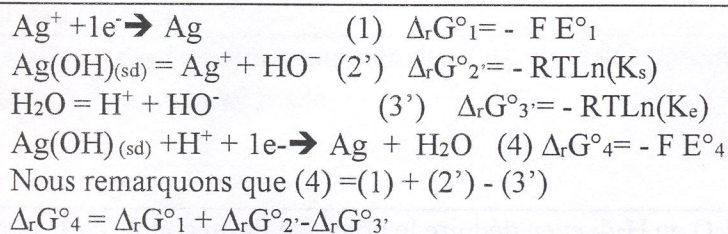
$$pK_s = -\log_{10}(C_{\text{tra}}) + pK_e - pH$$

$$pK_s = 4 + 14 - 10,33 = 7,67$$

$$K_s = 10^{-7,67} = 2,14 \times 10^{-8}$$

3)

3-a) Établir la relation qui permet de calculer la valeur du potentiel standard redox du couple $\text{Ag}(\text{OH})_{(\text{sd})}/\text{Ag}_{(\text{sd})}$ à partir de $K_s(\text{Ag}(\text{OH}))$ et K_e et $E^\ominus(\text{Ag}^+ / \text{Ag})$.



Nous remarquons que $(4) = (1) + (2') - (3')$

$$\Delta_r G^\ominus_4 = \Delta_r G^\ominus_1 + \Delta_r G^\ominus_{2'} - \Delta_r G^\ominus_{3'}$$

$$-F E^\ominus_4 = -F E^\ominus_1 - RT \ln(K_s) + RT \ln(K_e)$$

$$E^\ominus_4 = E^\ominus_1 + \frac{R \times T}{F} \times \ln\left(\frac{K_s}{K_e}\right)$$

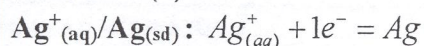
$$E^\ominus_4 = E^\ominus_1 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{K_s}{K_e}\right)$$

3-b) Calculer sa valeur.

$$E^\ominus_4 = 0,799 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{2,13 \times 10^{-8}}{10^{-14}}\right) = 1,18 \text{ V}$$

4) Donner les équations des frontières (1) et (2) sur le diagramme

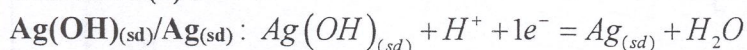
Frontière (1) :



$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\ominus_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+])$$

$$E_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} = E^\ominus_{(\text{Ag}^+/\text{Ag})} + 0,06 \times \log_{10} ([\text{Ag}^+]) = 0,799 - 0,24 = 0,559 \text{ V}$$

Frontière (2) :

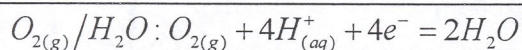


$$E_{(\text{AgOH}_{(sd)}/\text{Ag})} = E^\ominus_{(\text{AgOH}_{(sd)}/\text{Ag})} + 0,06 \times \log_{10} ([\text{H}^+])$$

$$E_{(\text{AgOH}_{(sd)}/\text{Ag})} = E^\ominus_{(\text{AgOH}_{(sd)}/\text{Ag})} - 0,06 \times \text{pH}$$

$$E_{(\text{AgOH}_{(sd)}/\text{Ag})} = 1,18 - 0,06 \times \text{pH}$$

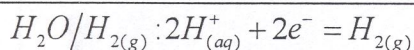
5) Écrire la demi-équation de réduction du dioxygène $\text{O}_{2(g)}$ en H_2O et en déduire le potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH et pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.



$$E_a = E_a^0 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} ([\text{H}^+]^4)$$

$$E_a = 1,23 - 0,06 \times \text{pH}$$

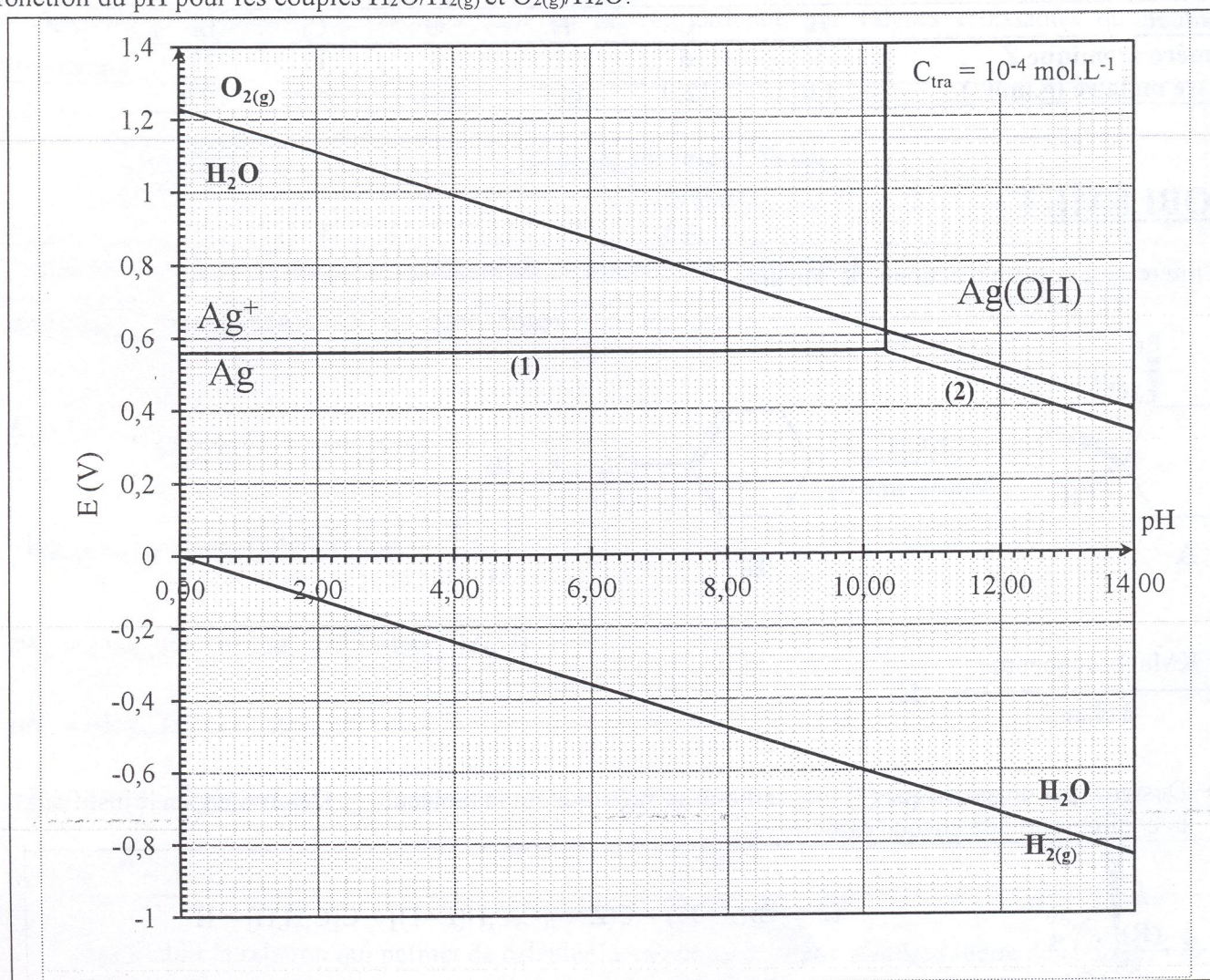
6) Écrire la demi-équation de réduction de H_2O en $\text{H}_{2(g)}$ et en déduire le potentiel E_b du couple correspondant en fonction du pH et pour $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.



$$E_b = E_b^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{H}^+]^2)$$

$$E_b = -0,06 \times \text{pH}$$

7) Représenter sur le diagramme ci-dessous, les droites qui donnent les variations des potentiels redox en fonction du pH pour les couples $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_{2(\text{g})}$ et $\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$.



8) Dans un cristallisateur rempli d'eau pure, on place un petit morceau d'argent métallique. Le métal Ag réagit-il avec l'eau ? Justifier.

Ag et H_2O ont des domaines commun donc Ag est stable thermodynamiquement dans l'eau donc il ne va pas réagir. C'est un métal noble.

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

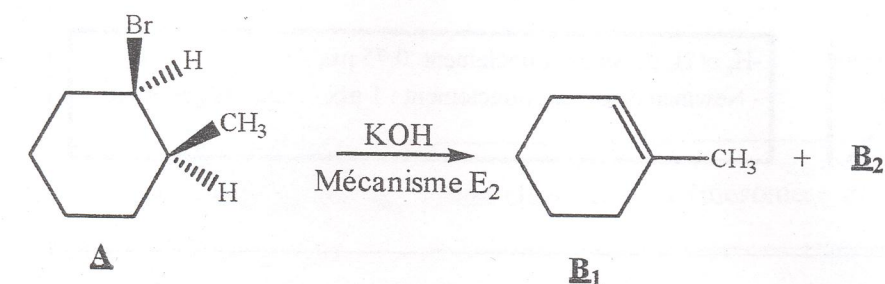
Partie II : Chimie organique

Données :

Élément	H	C	N	O	Cl	Br
Numéro atomique Z	1	6	7	8	17	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	35,5	79,9

PROBLÈME I.

On s'intéresse à la suite réactionnelle suivante :



- 1) Désigner par un astérisque (*) tout carbone asymétrique sur la molécule **A**. Déterminer, en le justifiant, la configuration de chaque carbone chiral.

$\text{C}^{1*} : \text{Br}(\text{Z}=35) > \text{C}(\text{Z}=6)[\text{C}, \text{C}, \text{H}(\text{Z}=1)] > \text{C}[\text{C}, \text{H}, \text{H}] > \text{H}$

$\text{C}^{2*} : \text{C}[\text{Br}, \text{C}, \text{H}] > \text{C}[\text{C}, \text{H}, \text{H}] > \text{C}[\text{H}, \text{H}, \text{H}] > \text{H}$

Pour chaque carbone:

- astérisque : 0,25 pts
- ordre : 0,25 pts
- justification de l'ordre : 0,25pts
- (R) ou (S) avec sens de rotation correct : 0,25 pts

- 2) Déterminer, en tenant compte de la configuration, le nom systématique de **A**.

A

- Cycle à 6 carbones: cyclohexane
- Br sur Carbone 1 : 1-bromo
- CH₃ sur Carbone 2 : 2-méthyl
- Carbone 1 de configuration (R)
- Carbone 2 de configuration (S)

Nom : (1R,2S)-1-bromo-2-méthylcyclohexane

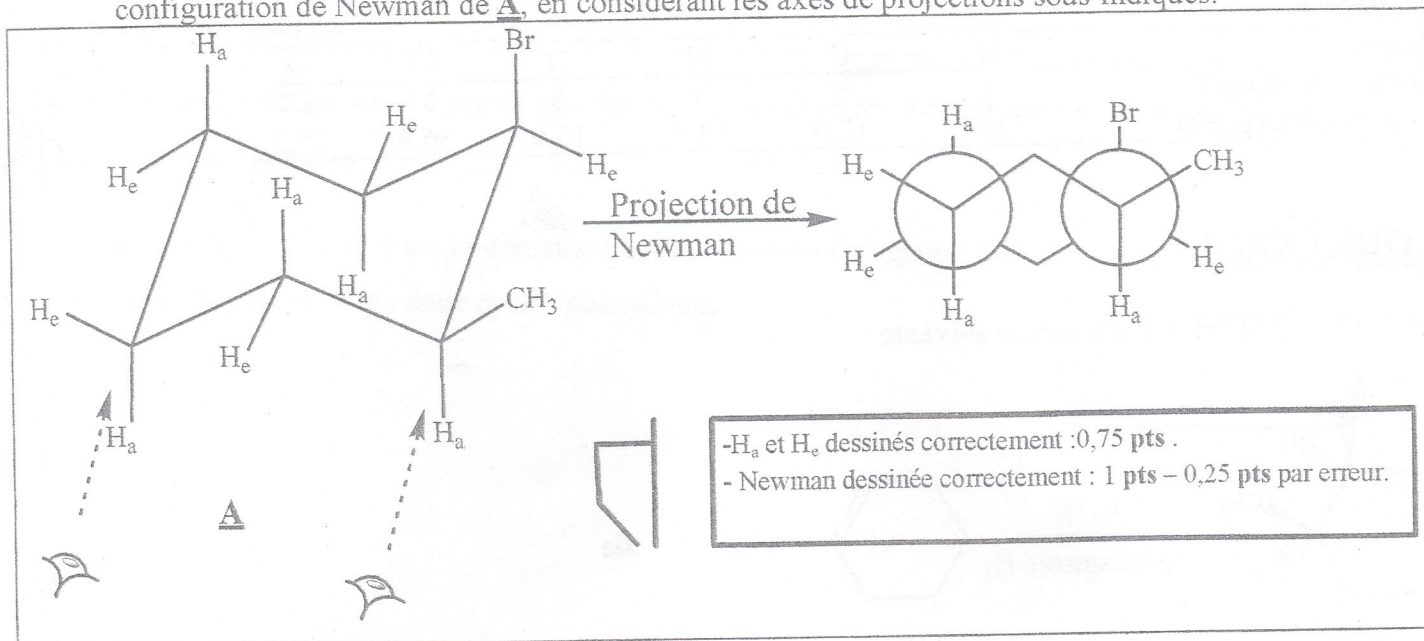
-Justification : 0,25 pts

-Nom avec stéréochimie : 0,5 pts

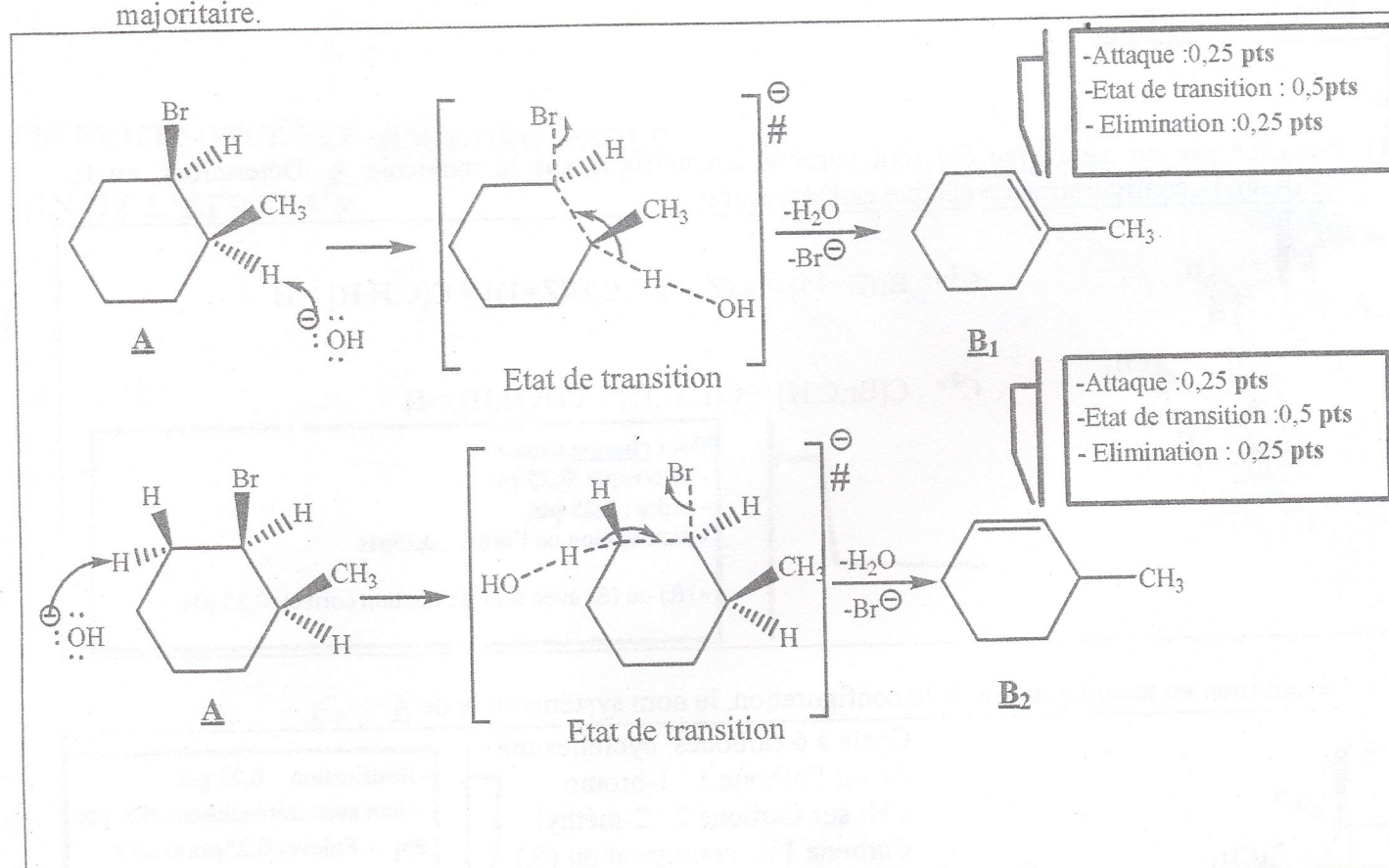
Rq : - Enlever 0,25pts si sans stéréochimie.

Remarque : si le candidat s'est trompé dans la configuration dans la question 1), ne pas le pénaliser 2 fois.

- 3) Compléter les positions H_a (H axial) et H_e (H équatorial) sur le cycloane, puis déterminer la configuration de Newman de **A**, en considérant les axes de projections sous-indiqués.



- 4) Détailler les mécanismes de formation de **B₁** et de **B₂**. Déterminer, en le justifiant, le produit majoritaire.

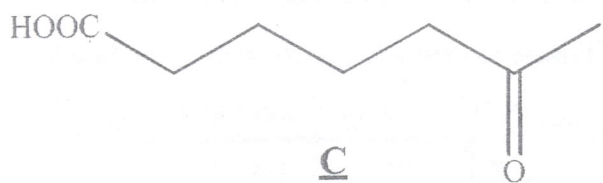


Justification du produit majoritaire :

B₁ est l'alcène le plus substitué, c'est le produit majoritaire : c'est la règle de **Zaitsev**.



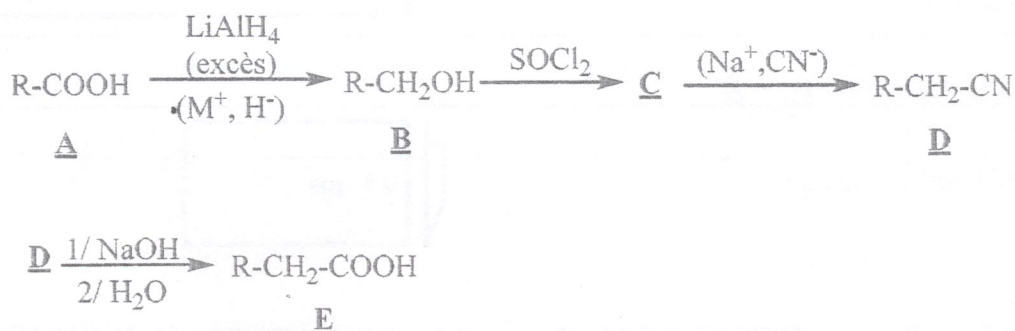
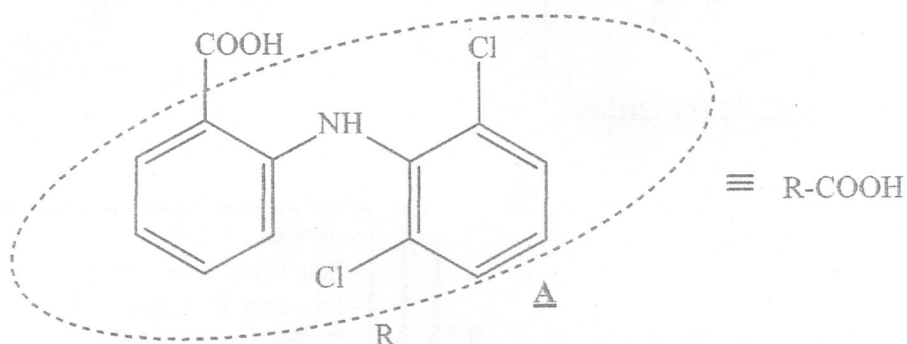
- Justification : 0,25 pts
 - Zaitsev : 0,25 pts

5) Donner la structure de C.

0,5 pts

PROBLÈME II

Le Diclofénac (E) est un anti-inflammatoire non stéroïdien. Il est prescrit dans le traitement du rhumatisme aigu, de la polyarthrite, de l'arthrose, de la spondylarthrite ankylosante, des douleurs dorsales etc. Il possède également des propriétés antipyrétiques et antalgiques supérieures à l'aspirine et l'ibuprofène. On se propose dans ce qui suit d'étudier sa synthèse à partir de la molécule A.

1) Donner la formule brute de A et calculer le pourcentage massique du chlore.Formule brute de A : $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2$

$$\begin{aligned}
 \% \text{Cl} &= \frac{2M_{\text{Cl}}}{M_{\text{A}}} \times 100 = \frac{2 \times M_{\text{Cl}}}{13M_{\text{C}} + 9M_{\text{H}} + 2M_{\text{Cl}} + M_{\text{N}} + 2M_{\text{O}}} \times 100 \\
 &= \frac{2 \times 35,5}{13 \times 12,0 + 9 \times 1,0 + 2 \times 35,5 + 1 \times 14,0 + 2 \times 16,0} \times 100 = 27,18\%
 \end{aligned}$$

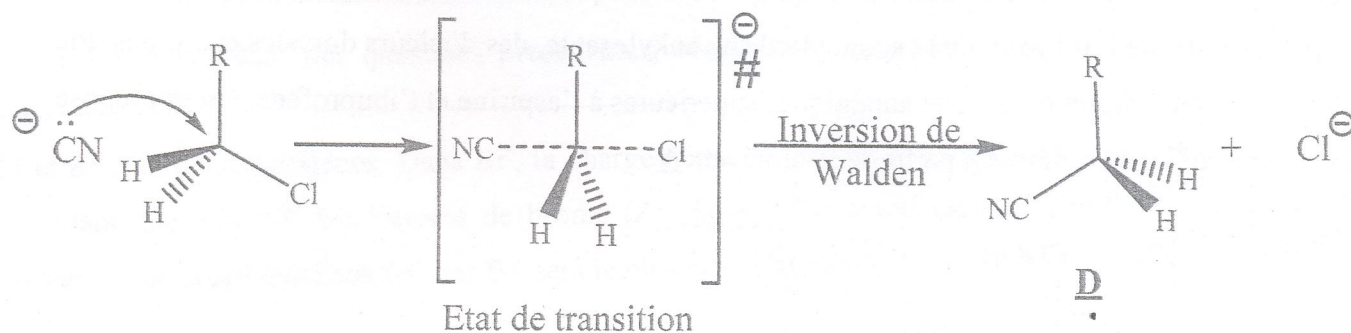
-Formule brute : 0,5 pts
 -Calcul : 0,5 pts
 Remarque : -0,25 pts si application numérique fausse

- 2) La cinétique de formation de D, dépend des concentrations [C] et [CN^-]. Déterminer, en le justifiant, l'ordre de la réaction et détailler le mécanisme.

Justification de l'ordre de la réaction : Lors de la formation de D, Cl^- a été substitué par CN^- , c'est donc une substitution nucléophile. Le mécanisme dépend des concentrations [C] et [CN^-], donc l'ordre global de la réaction est d'ordre 2, c'est donc une $\text{S}_{\text{N}}2$.

- ordre : 0,25 pts.
- justification : 0,5 pts.

Mécanisme de formation de D:



- Attaque : 0,25 pts
- Etat de transition : 0,5 pts
- Inversion de Walden : 0,25 pts
- Produit D : 0,25 pts

- 3) Nommer la transformation D → E.

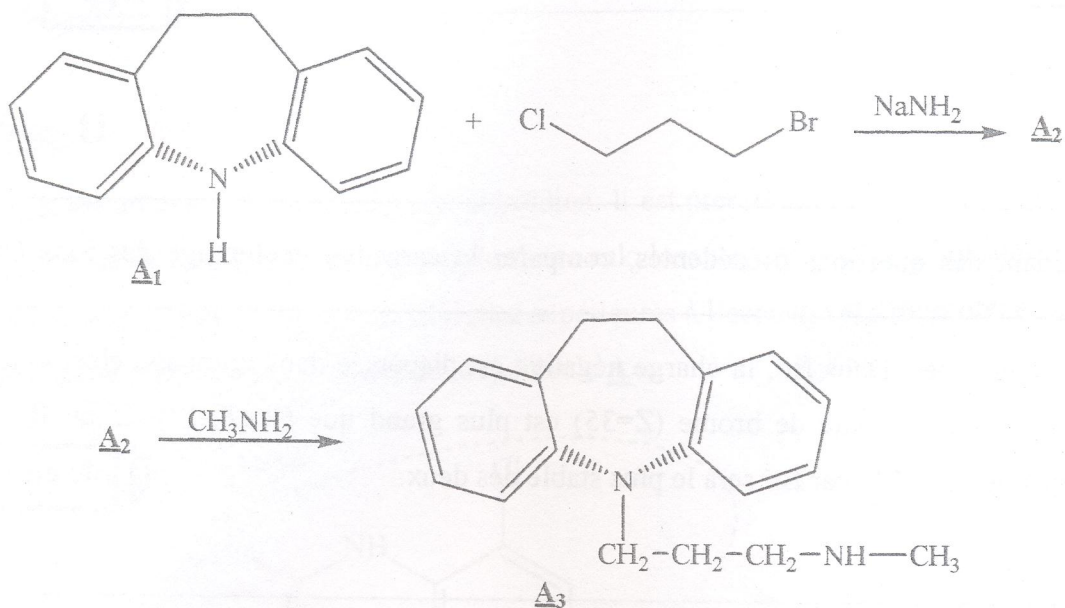
C'est une hydrolyse en milieu basique.

0,5 pts

PROBLÈME III

La désipramine (**A₃**) est un antidépresseur. Elle inhibe la réabsorption de la sérotonine et surtout la noradrénaline. On se propose dans ce qui suit de l'étudier.

La synthèse de la désipramine peut se faire de la manière suivante :



1) Ecrire les structures électroniques de Cl et Br et déduire celles de Cl⁻ et Br⁻.

Cl : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^5$	0,5 pts
Cl ⁻ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6$	0,5 pts
Br : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$	0,5 pts
Br ⁻ : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6$	0,5 pts

2) Comparer les rayons des ions r_{Cl^-} et r_{Br^-} . Justifier.

Cl et Br sont deux halogènes et Cl^- et Br^- ont tous les deux la structure d'un gaz rare. Comme $Z_{Cl} < Z_{Br}$ alors $r_{Cl^-} < r_{Br^-}$.

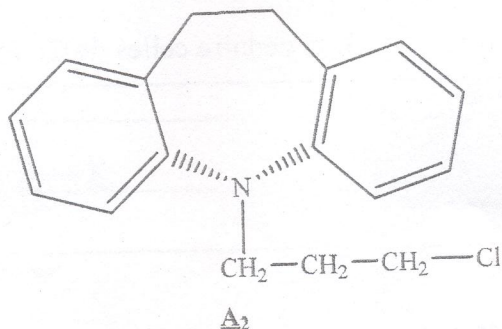
0,5 pts

3) En vous aidant des questions précédentes, comparer le caractère nucléofuge des ions Cl^- et Br^- . Justifier.

Cl et Br sont deux halogènes. Dans Br^- , la charge négative est dispersée dans un nuage électronique plus important que dans Cl^- car l'atome de brome ($Z=35$) est plus grand que Cl ($Z=17$). L'ion Br^- sera un meilleur nucléofuge que l'ion Cl^- car Br^- sera le plus stable des deux.

0,5 pts

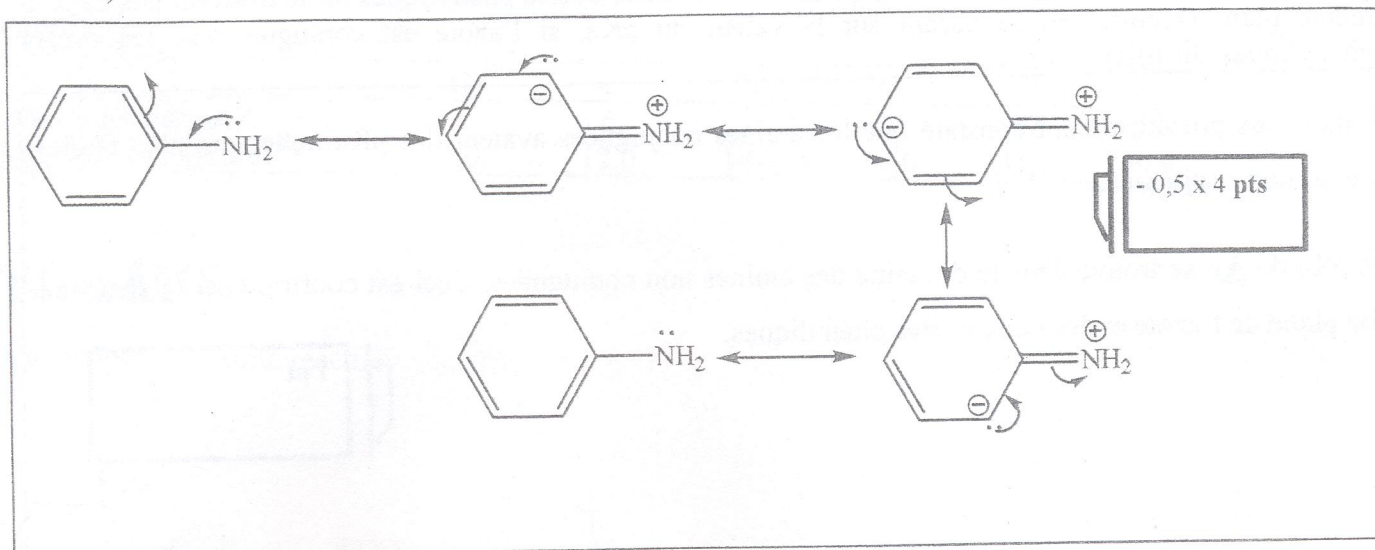
4) Déterminer la structure de A₂.



0,5 pts

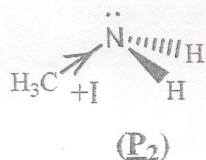
5) On se propose de déterminer si l'azote de la molécule A₁ est conjugué avec les cycles phéniliques, pour cela nous avons mesuré à 25°C, les pKa de diverses amines. Les résultats obtenus sont consignés ci-après.

Composé	<u>A₁</u>		CH ₃ -NH ₂	CH ₃ -NH-CH ₃
		(P ₁)	(P ₂)	(P ₃)
pKa	13,17	4,87	10,66	10,73

5-a) Ecrire les formes limites de l'aniline (**P₁**).5-b) Expliquer par les effets électroniques (mésomère et/ou inductif), la différence d'acidité entre (**P₁**) et (**P₂**).

Dans (**P₁**) le doublet de l'azote est conjugué avec le cycle aromatique, ce qui diminue sa basicité et augmente l'acidité de la fonction amine.

Dans (**P₂**) l'azote est essentiellement soumis aux effets inductifs (+I) de CH₃ et H, ce qui augmente sa basicité et diminue l'acidité de la fonction amine.

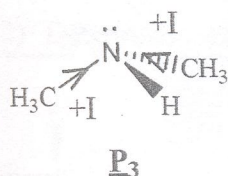


1,25 pts

Ces résultats sont confirmés par les valeurs de pKa données.

5-c) Expliquer par les effets électroniques, la différence d'acidité entre (**P₂**) et (**P₃**).

Dans (**P₃**) l'azote est soumis à 2 effets inductifs (+I) pour 2 CH₃ contre 1 seul pour (**P₂**). Ce qui augmente la basicité de (**P₃**) par rapport à (**P₂**) et diminue donc l'acidité de (**P₃**) par rapport à (**P₂**).



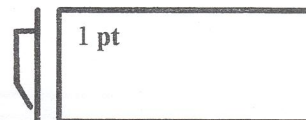
1,25 pts

Ces résultats sont confirmés par les valeurs de pKa données.

5-d) La structure de A₁ a montré que l'azote et les deux cycles phényles ne se trouvent pas dans le même plan. Dédurre, en se basant sur la valeur du pKa, si l'azote est conjugué avec les cycles phényles. Justifier.

Nous avons précédemment constaté que les amines conjuguées avaient des pKa nettement plus faibles que les non conjuguées.

Le pKa de A₁ se trouve dans le domaine des amines non conjuguées. Ceci est confirmé par la structure non plane de l'azote et des deux cycles phényles.



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE