

INSTRUCTIONS

- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - La première partie (chimie inorganique 50% de la note) comporte 10 pages (p2-p11).
 - La deuxième partie (chimie organique 50% de la note) comporte 8 pages (p12-p19).
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- En cas de besoin utiliser les pages vides en fin du cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.
- Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 19 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 19, 2 sur 19, ..., 19 sur 19.**

Concours Biologie et Géologie

La première partie du sujet traite les chapitres suivants :

PROBLÈME I : CHIMIE DE COORDINATION

PROBLÈME II : NOTIONS DE POTENTIELS CHIMIQUES

PROBLÈME III : ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES -DOSAGE

PROBLÈME IV : THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

PROBLÈME V : PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

Partie I : Chimie inorganique

NOTATIONS ET DONNÉES NUMÉRIQUES

- Les gaz sont supposés parfaits.
- Les mélanges liquides sont supposés idéaux.

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.
- M_m^φ : les grandeurs molaires dans une phase φ .
- x_i : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- y_i : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- L'exposant * signifie corps pur.
- π : pression osmotique.
- Δ_o : énergie molaire d'éclatement du champ cristallin du complexe octaédrique.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} = 0,082 \text{ L.atm.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Numéros atomiques Z : Hydrogène = 1; Carbone = 6; Oxygène = 8; Chrome = 24.

Données numériques :

- À 298 K, les enthalpies molaires standard de formation et les entropies molaires standard :

i	CO _{2(g)}	H ₂ O _(liq)	C ₃ H _{8(g)}	O _{2(g)}
$\Delta_f H_i^\ominus \text{ (kJ.mol}^{-1}\text{)}$	-393,5	?	-103,8	0
$S_{m,i}^\ominus \text{ (J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}\text{)}$	213,8	70	270,3	205,2

Conversions :

$$1 \text{ L} = 10^{-3} \text{ m}^3.$$

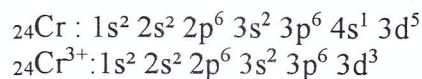
$$1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}.$$

Étude de quelques produits présents dans les pétroles bruts et dans les gaz naturels

Les pétroles bruts et les **gaz naturels** sont des mélanges de molécules d'**hydrocarbures** contenant de 1 à 60 atomes de carbone. En plus des hydrocarbures, les pétroles bruts et les gaz naturels contiennent des composés sulfurés, azotés et oxygénés, ainsi que de petites quantités de métaux tels que l'antimoine, le cadmium, le plomb, le **chrome** et d'autres éléments à l'état de traces.

PROBLEME I : CHIMIE DE COORDINATION

1) Donner les configurations électroniques, à l'état fondamental, du chrome Cr et de l'ion Cr^{3+} .



2) Indiquer la position de l'élément chrome dans la classification périodique (ligne, colonne).

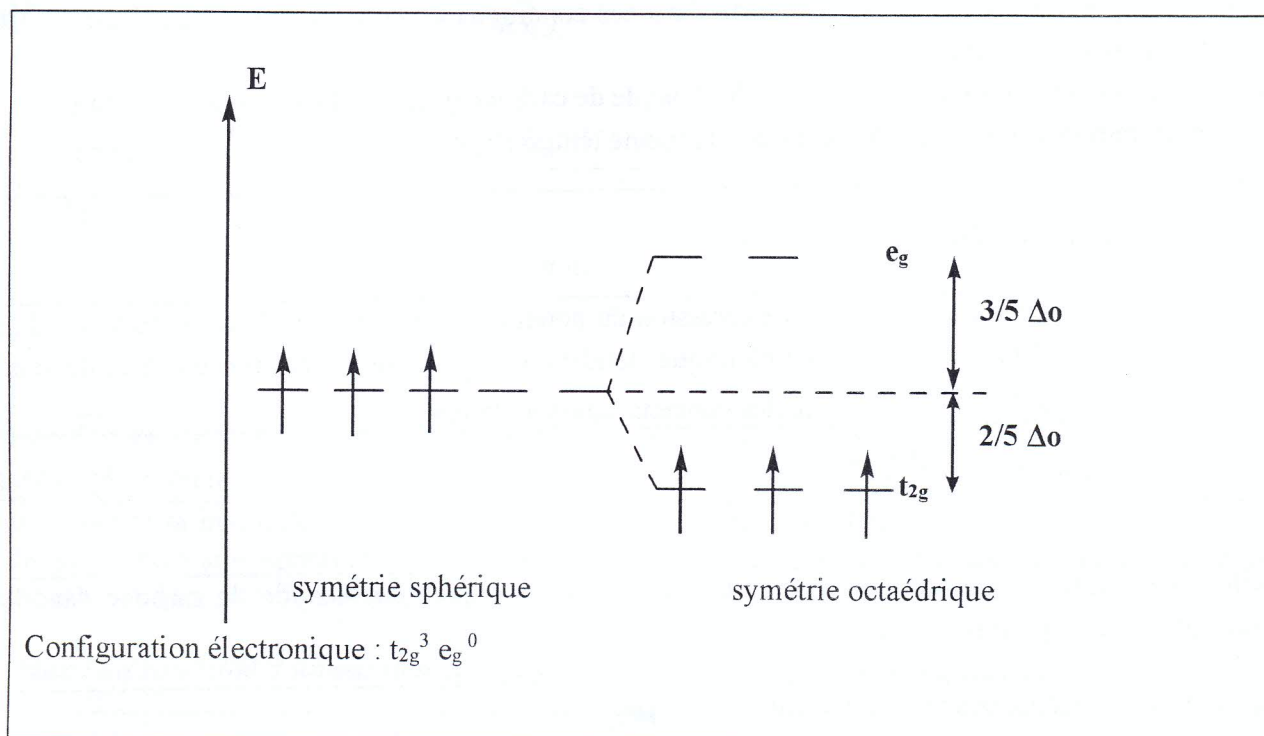
6^{ème} colonne, 4^{ème} période.

3) Le chrome au degré d'oxydation (+III) donne, avec les ions chlorures Cl^- , un complexe octaédrique de formule CrCl_6^{3-} .

3-a) Donner le nom de cet ion complexe.

Ion hexachlorochromate (III).

3-b) Représenter le diagramme énergétique des orbitales "d" de l'ion Cr^{3+} dans le complexe octaédrique CrCl_6^{3-} et dans le cas hypothétique d'une symétrie sphérique du champ de ligands. Préciser la configuration électronique de ce complexe.



3-c) Calculer en magnéton de Bohr, le moment magnétique de l'ion complexe.

Le moment magnétique : $\mu = \sqrt{n \times (n + 2)} \times \mu_B$

Où n est le nombre d'électrons célibataires.

$$\mu = \sqrt{3 \times (3 + 2)} = 3,87 \mu_B$$

3-d) Calculer l'énergie de stabilisation du champ cristallin de ce complexe sachant que $\Delta_O = 165 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$ESCC = E_{\text{symétrie sphé}} - E_{\text{symétrie oct}}$$

$$ESCC = +2 \times n_{t_{2g}} \times \frac{\Delta_O}{5} = +198 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ou bien

$$ESCC = E_{\text{symétrie oct}} - E_{\text{symétrie sphé}}$$

$$ESCC = -2 \times n_{t_{2g}} \times \frac{\Delta_O}{5} = -198 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

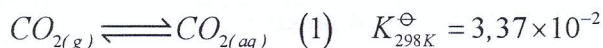
Utilisations des gaz naturels

Le gaz naturel est composé de 95 % de méthane, de moins de 4 % d'éthane et d'azote et de 1 % de dioxyde de carbone et de propane. Le gaz naturel est très utilisé dans certains procédés industriels.

Les compagnies de boissons gazeuses par exemple, se servent d'abord du gaz naturel pour la chauffe. Elles récupèrent et filtrent ensuite le CO_2 issu de la combustion du gaz naturel pour l'insérer dans leurs boissons.

PROBLÈME II : NOTIONS DE POTENTIELS CHIMIQUES

Dans une bouteille de boisson gazeuse, il existe un équilibre entre la quantité de **CO_2 dissous** dans la boisson et de **CO_2 gazeux** situé dans la zone entre le bouchon et la surface de la boisson. Cet équilibre est modélisé par l'équation chimique suivante :



En considérant que le CO_2 gazeux se comporte dans ces conditions comme un gaz parfait et que le CO_2 aqueux est très dilué en solution :

1) Donner l'expression du potentiel chimique du dioxyde de carbone gazeux à la température T, en fonction du potentiel chimique standard du CO_2 gazeux à la même température.

$$\mu^{gaz} = \mu^{\ominus, gaz}(T) + R \times T \times \ln \left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^\ominus} \right)$$

2) Pour une solution diluée idéale, donner l'expression du potentiel chimique de $\text{CO}_{2(aq)}$, en fonction de sa concentration molaire $[\text{CO}_2]$ et du potentiel chimique standard $\mu_{\text{CO}_{2(aq)}}^{\ominus, \infty}$ défini par référence à l'état de soluté en solution infiniment diluée, dans l'échelle des concentrations molaires.

$$\mu_{\text{CO}_2}^{aq} = \mu_{\text{CO}_{2(aq)}}^{\ominus, \infty}(T) + R \times T \times \ln \left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^\ominus} \right)$$

3) Quelle est la relation que doivent vérifier les potentiels chimiques du dioxyde de carbone dans les différentes phases à l'équilibre ?

$$\text{À l'équilibre il y a égalité des potentiels chimiques : } \mu_{\text{CO}_2}^{gaz} = \mu_{\text{CO}_2}^{aq}$$

4) Montrer que la concentration molaire de $\text{CO}_2(\text{aq})$ à la saturation s'écrit sous la forme :

$$[\text{CO}_2] = \eta \times p_{\text{CO}_2}$$

η désigne une constante à déterminer.

$$\mu_{\text{CO}_2}^{\ominus, \text{gaz}}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p_{\text{CO}_2}}{p^{\ominus}}\right) = \mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\ominus, \infty}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{[\text{CO}_2]}{C^{\ominus}}\right)$$

$$[\text{CO}_2] = \frac{C^{\ominus}}{p^{\ominus}} \times \text{Exp}\left(\frac{\mu_{\text{CO}_2}^{\ominus, \text{gaz}}(T) - \mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\ominus, \infty}(T)}{R \times T}\right) \times p_{\text{CO}_2}$$

Avec

$$\eta = \frac{C^{\ominus}}{p^{\ominus}} \times \text{Exp}\left(\frac{\mu_{\text{CO}_2}^{\ominus, \text{gaz}}(T) - \mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\ominus, \infty}(T)}{R \times T}\right)$$

$$[\text{CO}_2] = \eta \times p_{\text{CO}_2}$$

5) Dédurre la relation entre la constante d'équilibre $K_T^{\ominus}$ de l'équilibre (1) et la constante η .

$$K_T^{\ominus} = \exp\left(-\frac{\Delta_r G^{\ominus}}{R \times T}\right) = \exp\left(-\left(\frac{\mu_{\text{CO}_2(\text{aq})}^{\ominus, \infty}(T) - \mu_{\text{CO}_2}^{\ominus, \text{gaz}}(T)}{R \times T}\right)\right)$$

$$\eta = \frac{C^{\ominus}}{p^{\ominus}} \times K_T^{\ominus}$$

6) Calculer la concentration de dioxyde du carbone à la saturation dans l'eau à 298K pour :

6-a) une pression de CO_2 : $p_{\text{CO}_2} = 10^5 \text{ Pa}$.

$$C_{\text{CO}_2} = \eta \times p_{\text{CO}_2}$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{3,37 \times 10^{-2}}{10^5} \times 10^5 = 3,37 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

6-b) une pression de CO_2 : $p_{\text{CO}_2} = 2 \times 10^5 \text{ Pa}$

$$C_{\text{CO}_2} = \eta \times p_{\text{CO}_2}$$

$$C_{\text{CO}_2} = \frac{3,37 \times 10^{-2}}{10^5} \times 2 \times 10^5 = 6,74 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$$

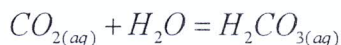
7) Lors de l'ouverture d'une bouteille de boisson gazeuse, on observe des bulles de gaz qui s'échappent. Expliquer ce phénomène.

Lorsqu'on ouvre la bouteille de boisson gazeuse, le CO_2 gazeux s'échappe, la pression diminue pour atteindre la pression atmosphérique, l'équilibre initial est donc perturbé. Le CO_2 dissous se transforme en CO_2 gaz et s'échappe sous forme de bulles pour rétablir un nouvel état d'équilibre.

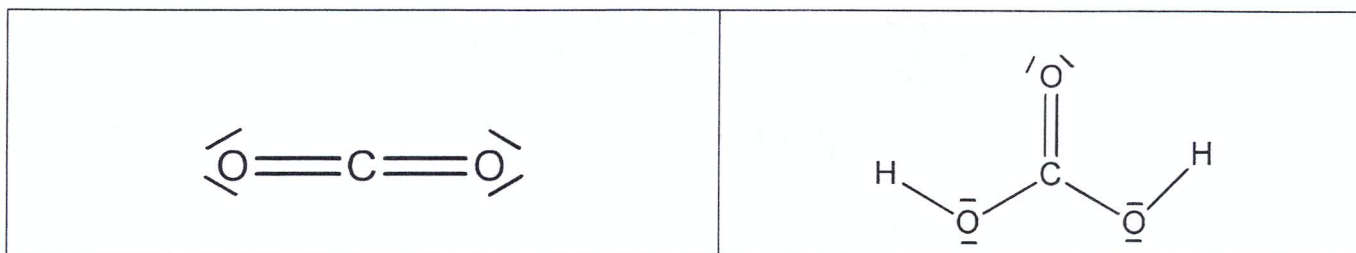
Remarque : La solubilité d'un gaz diminue donc avec la diminution de la pression.

PROBLÈME III : ÉQUILIBRES ACIDO-BASIQUES - DOSAGE

L'air contient de petites quantités de $\text{CO}_{2(g)}$ dissous dans l'eau sous forme de $\text{CO}_{2(aq)}$. Quelques molécules de dioxyde de carbone en solution aqueuse participe à une réaction de solvation pour produire l'acide carbonique de formule chimique H_2CO_3 :

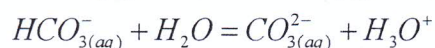
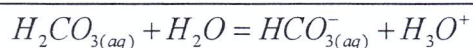


1) Donner les représentations de Lewis des molécules CO_2 et H_2CO_3 , sachant que l'atome de carbone est au centre de chaque édifice.



2) En solution aqueuse, l'acide carbonique H_2CO_3 est un diacide dont les constantes d'acidité à 25°C , sont respectivement égales à $K_{a1} = 10^{-6,37}$ et $K_{a2} = 10^{-10,32}$.

2-a) Écrire les deux réactions acido-basiques correspondantes.



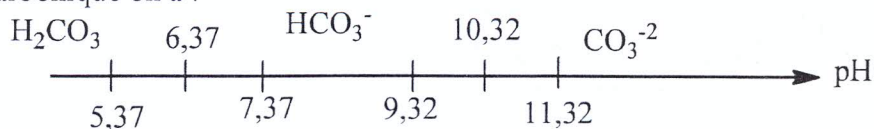
2-b) Quelle est la particularité de l'ion hydrogénocarbonate HCO_3^- également appelé ion bicarbonate ?

HCO_3^- est un amphotère.

3) Sur une bouteille d'eau gazeuse on lit les informations suivantes : $\text{pH} = 7,5$ et bicarbonates = 410 mg.L^{-1} .

3-a) Tracer le diagramme de prédominance des différentes espèces acido-basiques relatives à H_2CO_3 , sachant qu'une espèce A est prédominante devant une espèce B si sa concentration est au moins dix fois plus grande que celle de B.

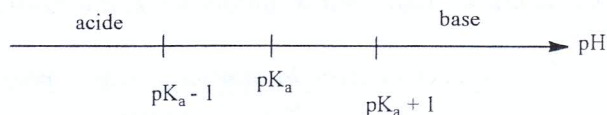
Pour l'acide carbonique on a :



Sachant que :

$$\text{pH} = \text{pK}_a - \log_{10} \left(\frac{[\text{acide}]}{[\text{base}]}\right) = \text{pK}_a + \log_{10} \left(\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]}\right)$$

si $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \geq 10 \Rightarrow \text{pH} \geq \text{pK}_a + 1$ et si $\frac{[\text{base}]}{[\text{acide}]} \leq 0,1 \Rightarrow \text{pH} \leq \text{pK}_a - 1$

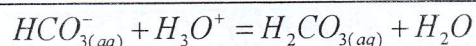


3-b) Pour la valeur du pH = 7,5 quelle est l'espèce prédominante ?

À pH = 7,5 l'espèce prédominante est : HCO_3^- .

3-c) On se propose de doser 10 mL de cette eau gazeuse par pH-métrie à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique de concentration ($C_A = 0,01 \text{ mol L}^{-1}$). À l'équivalence, le volume d'acide ajouté est de 6,75 mL.

i) Écrire la réaction de dosage.



ii) Déterminer la constante d'équilibre de cette réaction. Conclure.

$$K_T^\ominus = \frac{1}{K_{a1}} = 10^{6,4}$$

Réaction quantitative.

iii) Calculer la concentration molaire en ions bicarbonate présents dans l'eau gazeuse.

À l'équivalence : $C_A \times V_A = C_B \times V_B$

$$C_B = \frac{C_A \times V_{A,eq}}{V_B}$$

$$C_B = \frac{0,01 \times 6,75}{10} = 6,75 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$$

iv) En déduire la concentration massique en ions bicarbonate (de masse molaire 61 g mol^{-1}). Comparer la valeur trouvée avec la valeur fournie dans la question 3).

$$C_m = C_B \times M = 6,75 \times 10^{-3} \times 61 \times 10^3 = 412 \text{ mg L}^{-1}$$

Valeur en accord avec 410 mg L^{-1}

Combustion d'un GPL

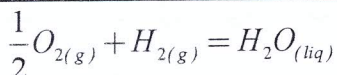
Le propane est un gaz combustible appartenant à la famille des gaz de pétrole liquéfiés (abréviation G.P.L). Il a la propriété de pouvoir être stocké facilement à l'état liquide et constitue ainsi une réserve d'énergie qui sert à l'alimentation des cuisinières ou des chaudières ...

PROBLÈME IV : THERMODYNAMIQUE DES RÉACTIONS CHIMIQUES

1) Qu'appelle-t-on enthalpie molaire standard de formation d'un composé chimique ?

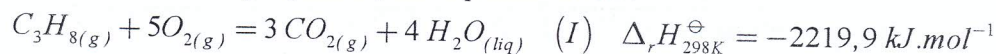
L'enthalpie molaire standard de formation, notée $\Delta_f H^\ominus(T)$, d'un composé à une température T correspond à l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^\ominus(T)$, associée à la réaction de formation d'une mole de ce composé à partir de ses éléments constitutifs pris dans leur **état standard de référence**¹ à la température considérée.

2) Écrire l'équation chimique associée à la réaction de formation de l'eau $\text{H}_2\text{O}_{(\text{liq})}$ à 298,15 K.



¹ L'état **standard de référence** d'un élément à T est l'état standard de son état d'agrégation (corps simples) correspondant à la phase thermodynamiquement stable à T.

3) La réaction de combustion du propane a pour équation bilan :



3-a) Cette réaction est-elle endothermique ou exothermique ? Justifier.

La réaction est exothermique car $\Delta_r H_{298K}^\ominus < 0$

3-b) Déterminer la valeur de l'enthalpie molaire standard de formation de $H_2O_{(liq)}$ à 298K.

$$\Delta_r H^\ominus = 3 \times \Delta_f H^\ominus (CO_{2(g)}) + 4 \times \Delta_f H^\ominus (H_2O_{(liq)}) - \Delta_f H^\ominus (C_3H_{8(g)})$$

$$\Delta_f H^\ominus (H_2O_{(liq)}) = \frac{\Delta_r H^\ominus - 3 \times \Delta_f H^\ominus (CO_{2(g)}) + \Delta_f H^\ominus (C_3H_{8(g)})}{4}$$

Application numérique :

$$\Delta_f H^\ominus (H_2O_{(liq)}) = \frac{-2219,9 + 3 \times 393,5 - 103,8}{4} = -285,8 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

3-c) Donner l'expression puis calculer à 298 K, l'entropie standard de la réaction (I). Commenter le signe de cette grandeur.

$$\Delta_r S^\ominus = 3 \times S_m^\ominus (CO_{2(g)}) + 4 \times S_m^\ominus (H_2O_{(liq)}) - S_m^\ominus (C_3H_{8(g)}) - 5 \times S_m^\ominus (O_{2(g)})$$

Application numérique :

$$\Delta_r S^\ominus = 3 \times 213,8 + 4 \times 70 - 270,3 - 5 \times 205,2 = -374,9 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1} < 0$$

Le désordre diminue, en parfait accord avec l'équation chimique (nombre de mole gaz passe de 6 à 3 moles).

3-d) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour la réaction (I).

$$Q = K_{298K}^\ominus = \frac{\left(\frac{p_{CO_2}}{p^\ominus}\right)^3}{\frac{p_{C_3H_8}}{p^\ominus} \times \left(\frac{p_{O_2}}{p^\ominus}\right)^5} = \frac{p_{CO_2}^3 \times (p^\ominus)^3}{p_{C_3H_8} \times p_{O_2}^5}$$

3-e) Donner l'expression en fonction de $\Delta_r G_T^\ominus$ de la constante d'équilibre $K_T^\ominus$ de la réaction (I).

$$\Delta_r G_{298K}^\ominus = -R \times T \times \ln(K_{298}^\ominus)$$

$$K_T^\ominus = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_T^\ominus}{R \times T}\right)$$

PROBLÈME V : PROPRIÉTÉS COLLIGATIVES

Le vapocraquage et la polymérisation des hydrocarbures produisent des macromolécules, tels que les polyéthylènes, largement utilisés comme matières thermoplastiques. La masse molaire moyenne du polyéthylène, de valeur très élevée, est déterminée par la technique d'osmométrie.

L'osmomètre est formé de deux compartiments I et II séparés par une membrane perméable au solvant (noté A) et imperméable au soluté polyéthylène (noté B).

- Le compartiment I contient le solvant A pur.
- Le compartiment II contient le soluté B dissous dans le solvant A. La solution obtenue est considérée comme très diluée idéale et non ionique.

On désigne par :

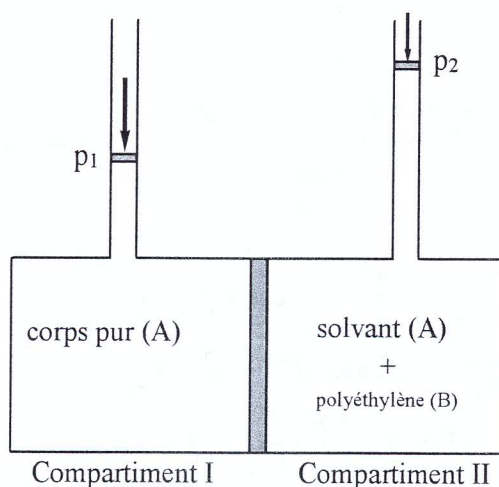
- p_1 : pression de (A) dans le compartiment I.
- p_2 : pression du solvant (A) dans le compartiment II.
- x_B : fraction molaire du polyéthylène dans le compartiment II.
- V^{liq} : volume de la solution dans le compartiment II.
- $\pi = p_2 - p_1$: pression osmotique.

1) Donner l'expression du potentiel chimique du liquide pur "A" en fonction de la pression p et du potentiel chimique standard $\mu_A^{\ominus, liq}(T)$. On suppose que le volume molaire $V_{m,A}^{*, liq}$ du composé "A" pur est indépendant de la pression.

$$\mu_A^{*, liq} = \mu_A^{\ominus, liq}(T) + \int_{p^{\ominus}}^p V_{m,A}^{*} \times dp$$

$$\mu_A^{*, liq} = \mu_A^{\ominus, liq}(T) + V_{m,A}^{*} (p - p^{\ominus})$$

2) Représenter le schéma de l'osmomètre à l'équilibre en précisant le contenu et le niveau de la solution dans chaque compartiment.



3) Quelle relation, doivent vérifier les potentiels chimiques du constituant "A" dans les compartiments I et II à l'équilibre ?

$$\text{À l'équilibre : } \mu_A^{*,liq} = \mu_A^{liq}$$

4) Montrer, en précisant les approximations utilisées, que pour une solution diluée idéale, la pression osmotique s'écrit sous la forme :

$$\pi = \left(\frac{R \times T}{V_{m,A}^{*,liq}} \right) \times x_B$$

$$\text{Compartiment I : } \mu_A^{*,liq} = \mu_A^{\ominus,liq}(T) + V_{m,A}^* \times (p_1 - p^{\ominus})$$

$$\text{Compartiment II : } \mu_A^{liq} = \mu_A^{\ominus,liq}(T) + V_{m,A}^* \times (p_2 - p^{\ominus}) + R \times T \times \ln(x_A)$$

$$\text{À l'équilibre : } \mu_A^{*,liq} = \mu_A^{liq}$$

$$V_{m,A}^* \times (p_1 - p^{\ominus}) = V_{m,A}^* \times (p_2 - p^{\ominus}) + R \times T \times \ln(x_A)$$

$$V_{m,A}^* \times (p_1 - p_2) = R \times T \times \ln(x_A)$$

$$V_{m,A}^* \times (p_1 - p_2) = R \times T \times \ln(1 - x_B) \approx -R \times T \times x_B$$

$$\text{approximation : } x_B \ll 1 \Rightarrow \ln(1 - x_B) \approx -x_B$$

$$V_{m,A}^* \times \pi = R \times T \times x_B$$

$$\pi = \left(\frac{R \times T}{V_{m,A}^{*,liq}} \right) \times x_B$$

5) Dédurre de la question précédente, que la pression osmotique peut se mettre sous la forme :

$$\pi = \left(\frac{R \times T}{V^{liq}} \right) \times n_B^{liq}$$

où n_B^{liq} désigne la quantité de matière de B dans la phase liquide.

$$\pi = \left(\frac{R \times T}{V_{m,A}^{*,liq}} \right) \times x_B$$

$$\text{La solution étant diluée on a : } x_B = \frac{n_B^{liq}}{n_A^{liq} + n_B^{liq}} \approx \frac{n_B^{liq}}{n_A^{liq}} \quad \text{car } n_A^{liq} \gg n_B^{liq}$$

$$\text{Solution idéale : } V^{liq} = n_A^{liq} \times V_{m,A}^{*,liq} + n_B^{liq} \times V_{m,B}^{*,liq}, \text{ donc : } V^{liq} \approx n_A^{liq} \times V_{m,A}^{*,liq}$$

$$\text{D'où } \pi = \left(\frac{R \times T}{V^{liq}} \right) \times n_B^{liq}$$

6) Donner l'expression puis calculer la masse molaire moyenne du polyéthylène sachant que la pression osmotique π , obtenue en maintenant la température et le volume constants, par dissolution de 22,0 g de la macromolécule (B) dans 1 L du solvant (A) à $T = 298 \text{ K}$ est égale à $1,1 \times 10^3 \text{ Pa}$.

$$\pi = \left(\frac{R \times T}{V^{liq}} \right) \times n_B^{liq} = \left(\frac{R \times T}{V^{liq}} \right) \times \frac{m_B^{liq}}{M_B}$$

$$M_B = \left(\frac{R \times T}{V^{liq}} \right) \times \frac{m_B^{liq}}{\pi}$$

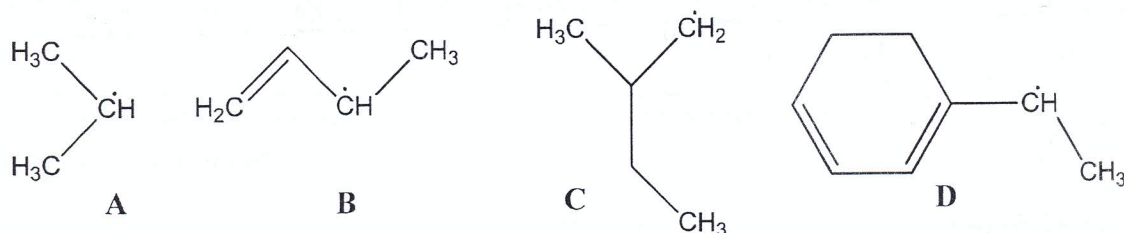
Application numérique :

$$M_B = \left(\frac{8,314 \times 298}{10^{-3}} \right) \times \frac{22}{1,1 \times 10^3} = 49551,44 \text{ g.mol}^{-1}$$

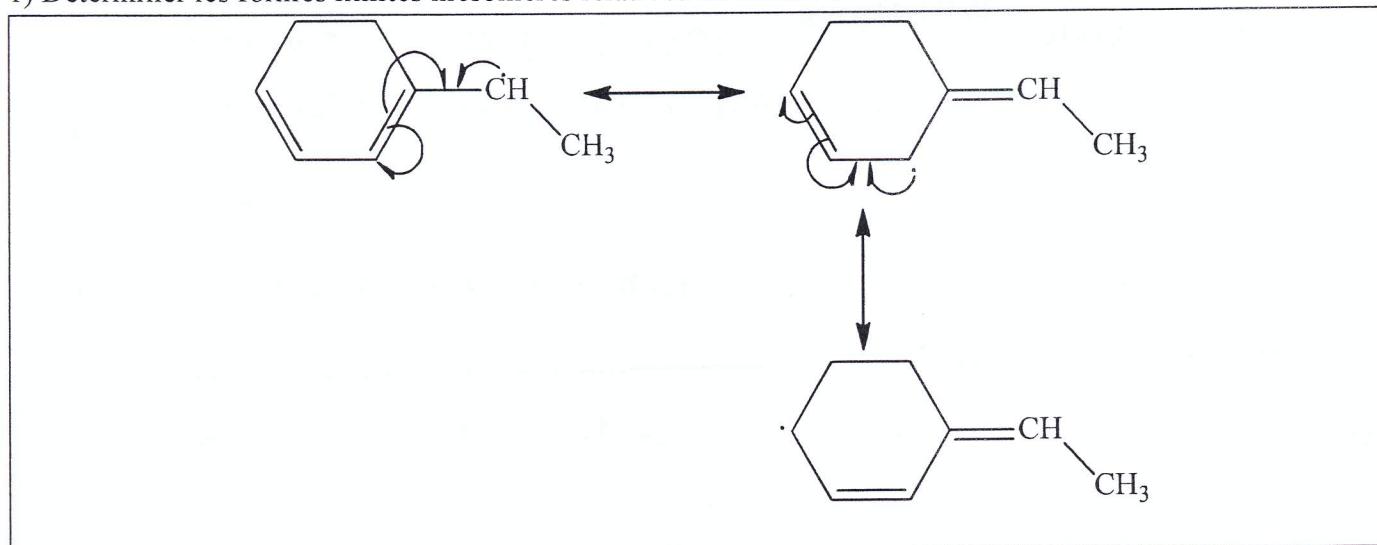
FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

EXERCICE

On considère les radicaux suivants :



1) Déterminer les formes limites mésomères relatives au radical **D**.



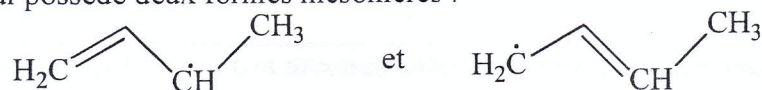
2) Classer par ordre de stabilité décroissante les quatre radicaux. La réponse doit être justifiée.

Les radicaux sont stabilisés par la mésomérie et par l'encombrement stérique.

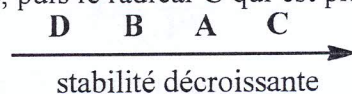
La mésomérie étant le facteur le plus stabilisant.

Le radical **D** ayant trois formes mésomères sera le plus stable.

Ensuite, le radical **B** qui possède deux formes mésomères :

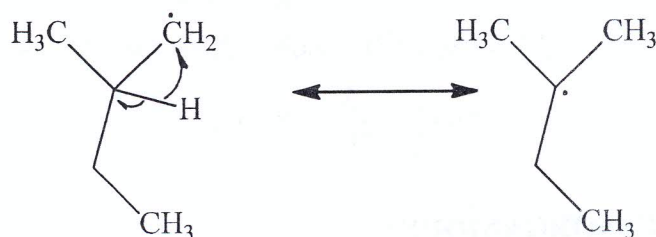


Ensuite, le radical **A** qui est secondaire, puis le radical **C** qui est primaire d'où le classement :



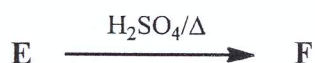
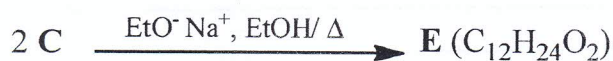
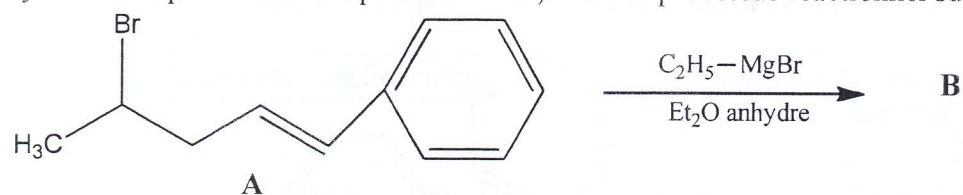
3) En réalité, le radical **C** peut évoluer vers une forme plus stable par réarrangement. Expliquer.

Le radical **C** qui est primaire, peut subir une réaction de transposition et évoluer vers une forme tertiaire plus stable :

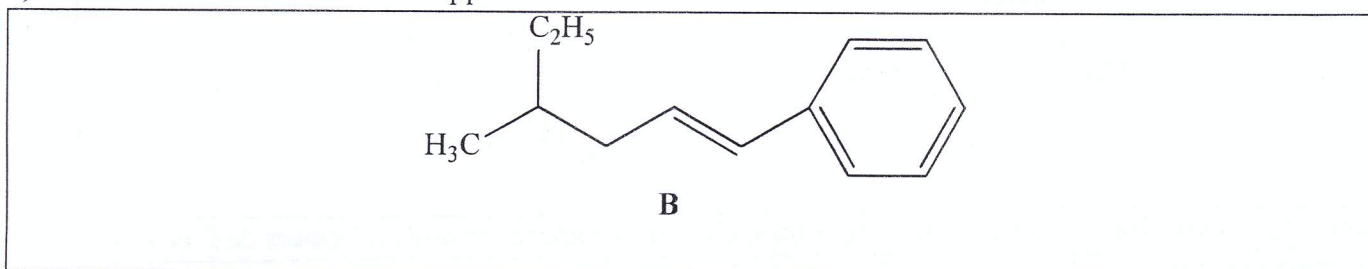


PROBLÈME I

Le 5-méthyl-2-(1-méthylpropyl) hept-2-énal, un aldéhyde α, β -insaturé, (composé **F**), peut être facilement synthétisé à partir d'un composé bromé **A**, selon le processus réactionnel suivant :

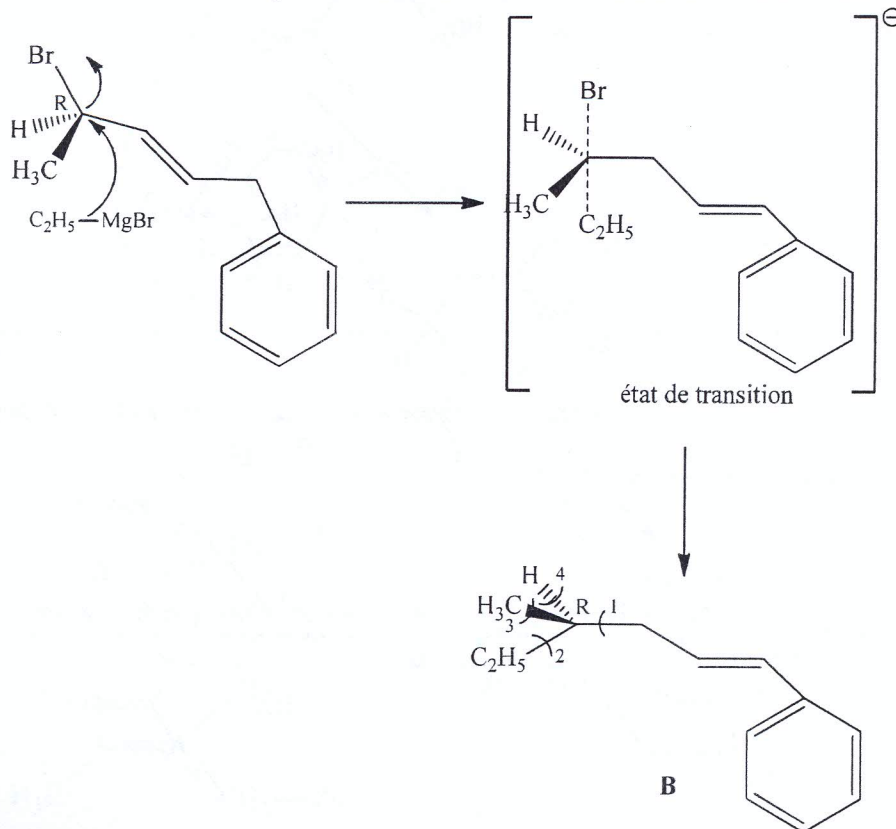


1) Donner la structure semi-développée de **B**.



2) Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique de **B**, sachant que **A** est configuré R et que la réaction d'obtention de **B** est d'ordre 2 ? La réponse doit être présentée à l'aide d'un mécanisme.

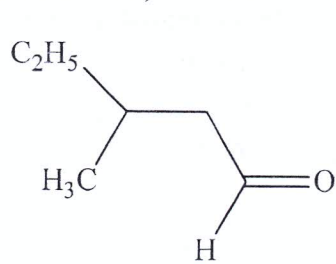
La réaction est une substitution nucléophile d'ordre 2 dont le mécanisme est le suivant :



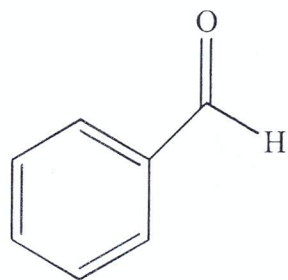
On remarque que **B** est configuré R.

3) Donner les structures semi-développées de **C** et **D**.

C'est une ozonolyse réductrice, elle conduit à deux aldéhydes :



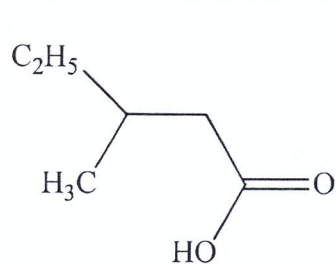
C



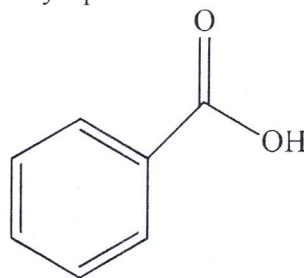
D (C_7H_6O)

4) Que donnerait l'ozonolyse de **B** en absence de zinc ?

Ozonolyse oxydante, on obtient dans ce cas deux acides carboxyliques :

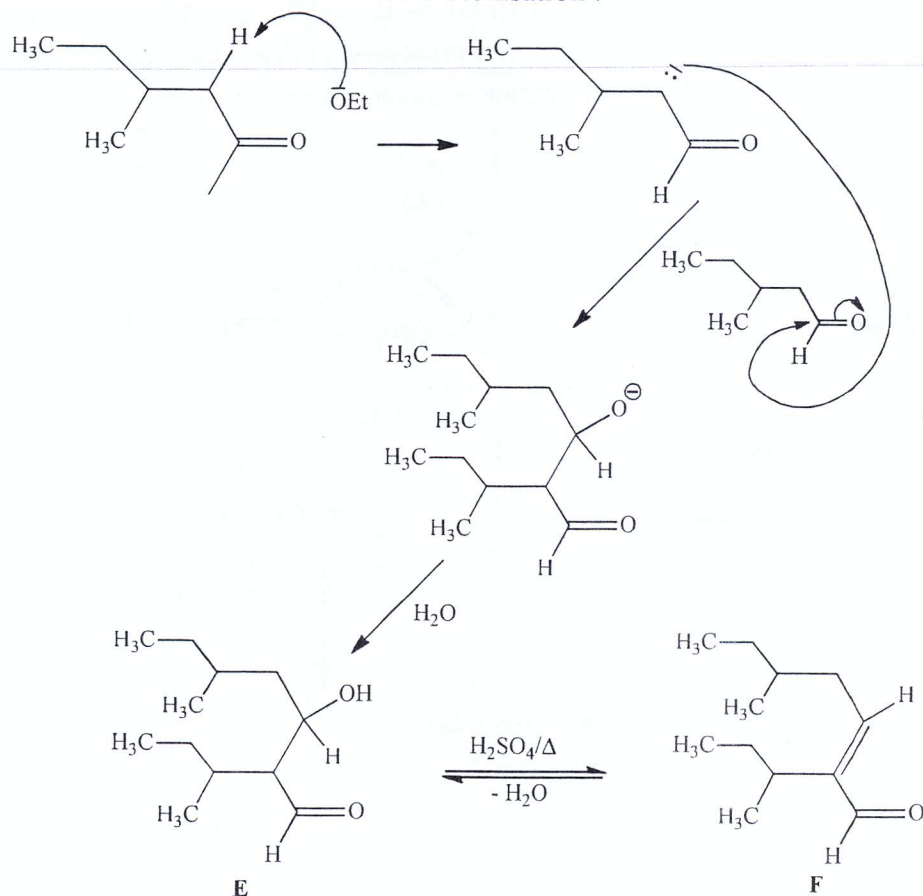


et



5) Déterminer, en explicitant le mécanisme de leur formation, les structures semi-développées de **E** et de **F**.

Il s'agit d'une réaction d'aldolisation suivie d'une crotonisation :

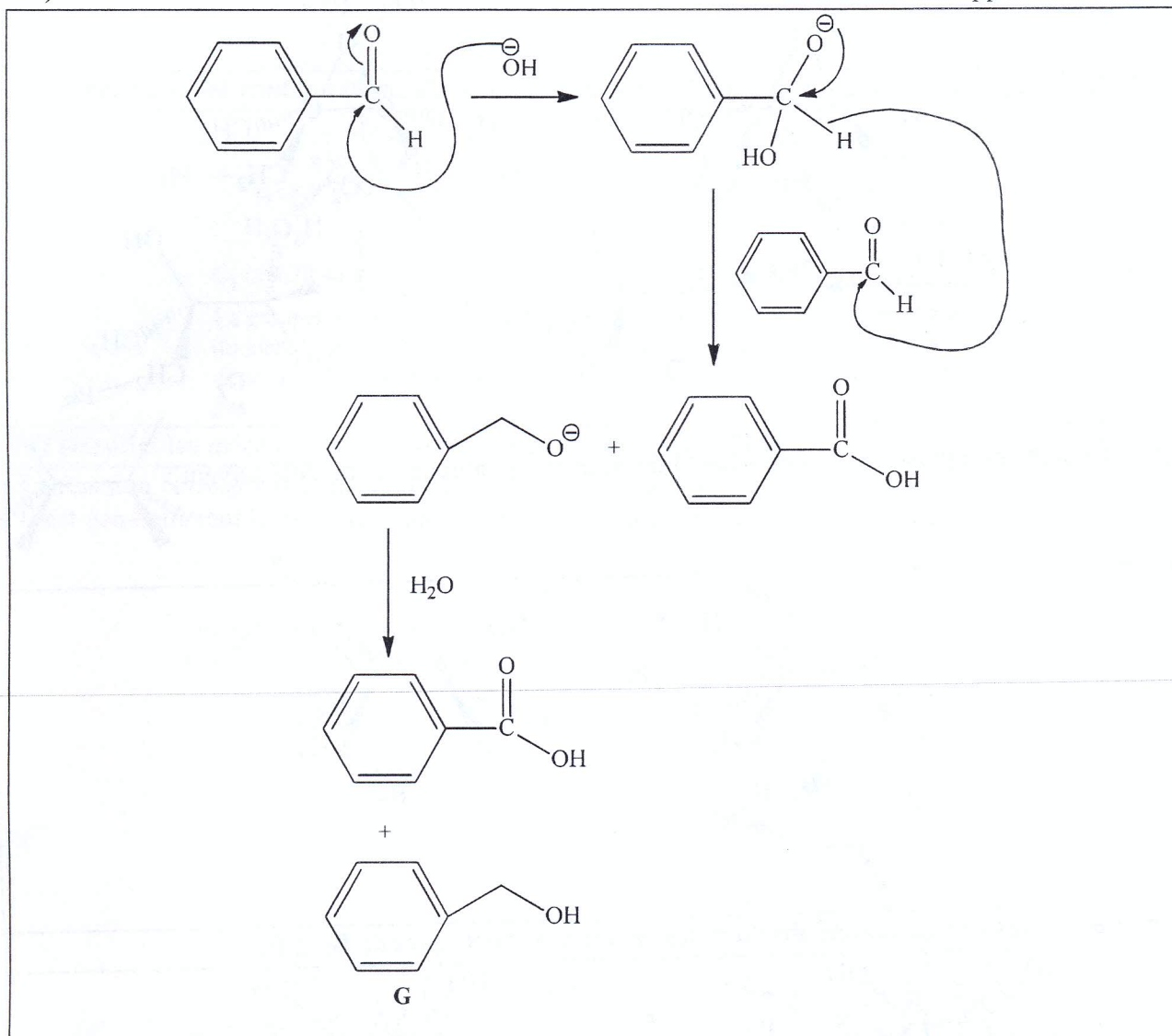


6) La condensation, en présence de NaOH aqueuse, de deux moles de **D**, conduit après hydrolyse à l'acide benzoïque et à un produit **G**.

6-a) De quelle réaction s'agit-il ?

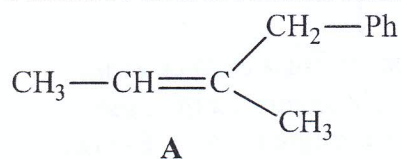
D étant l'aldéhyde benzoïque, il s'agit de la réaction de Cannizzaro.

6-b) Détailler le mécanisme de cette réaction et en déduire la structure semi-développée de **G**.



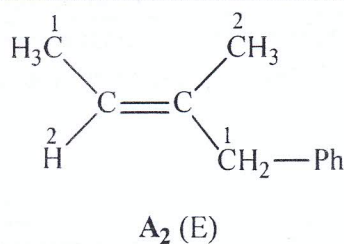
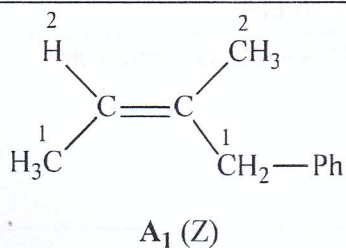
PROBLÈME II

On considère l'alcène **A** dont la formule semi-développée est représentée ci-dessous :



Ph est le groupe phényle : $-\text{C}_6\text{H}_5$

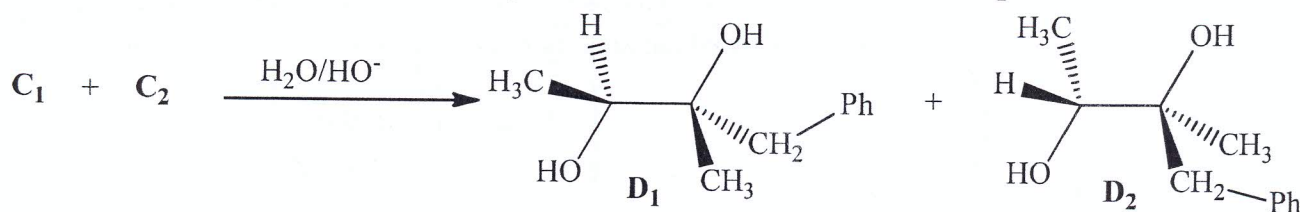
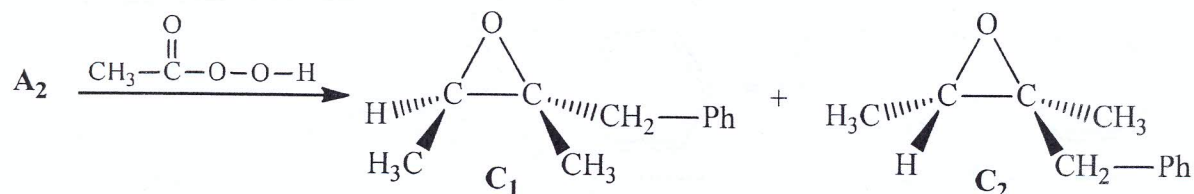
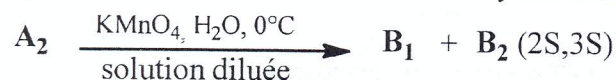
1) Représenter les stéréoisomères géométriques de **A** : **A**₁ (Z) et **A**₂ (E).



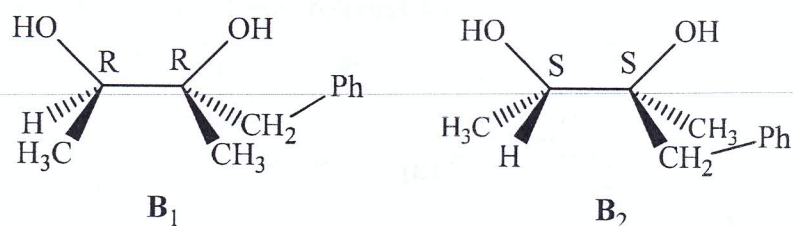
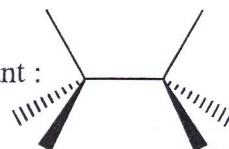
2) Nommer **A₂** selon la nomenclature internationale.

(2E)-2-méthyl-1-phénylbut-2-ène.

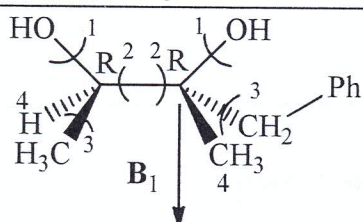
3) On fait subir à **A₂** les réactions d'oxydation suivantes :



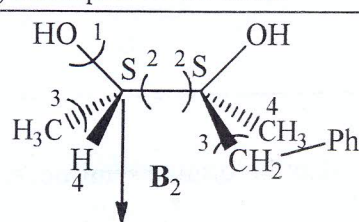
3-a) Donner les représentations de CRAM de **B₁** et **B₂** en adoptant le modèle suivant :



3-b) Vérifier les configurations absolues des carbones asymétriques de **B₁** et **B₂**.



Le groupement 4 étant en avant du plan, la lecture est inversée, donc la configuration est R et non pas S.

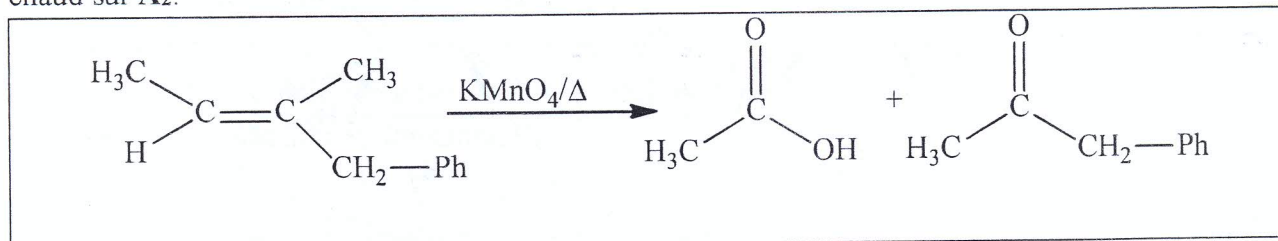


Le groupement 4 étant en avant du plan, la lecture est inversée, donc la configuration est S et non pas R.

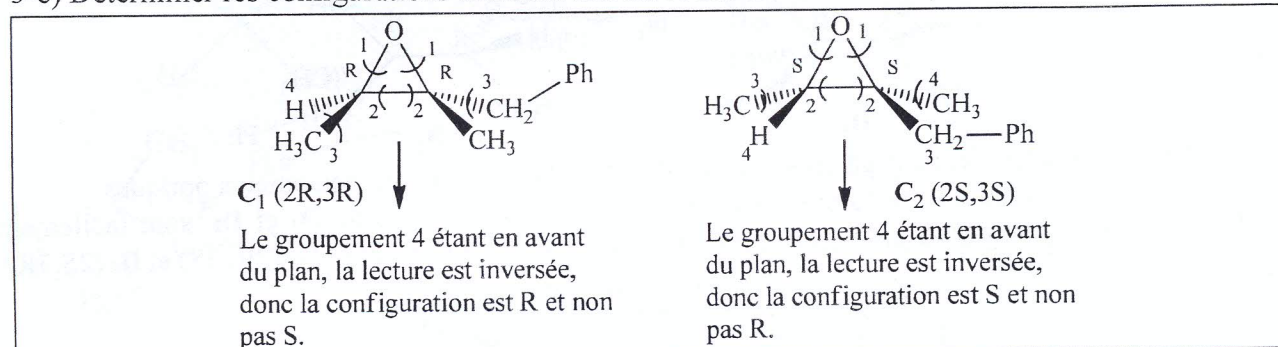
3-c) Le mélange (**B₁** + **B₂**) obtenu est-il optiquement actif ? Expliquer.

B₁ (2R,3R) et **B₂** (2S,3S) sont deux énantiomères et sont obtenus avec les mêmes proportions, c'est donc un mélange racémique optiquement inactif.

3-d) Donner les structures des produits obtenus par l'action de KMnO_4 en solution concentrée et à chaud sur **A2**.

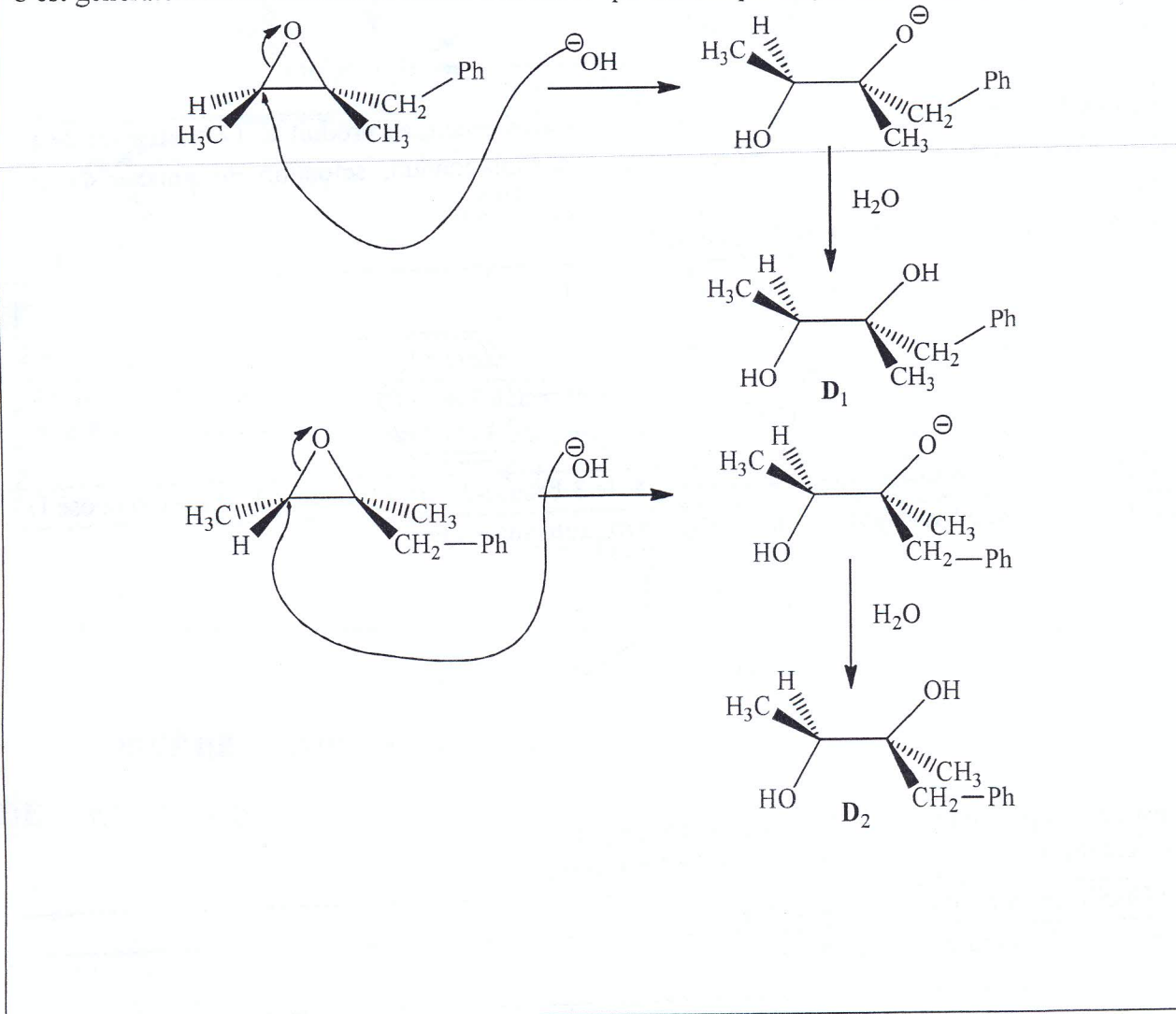


3-e) Déterminer les configurations absolues des carbones chiraux de **C1** et **C2**.

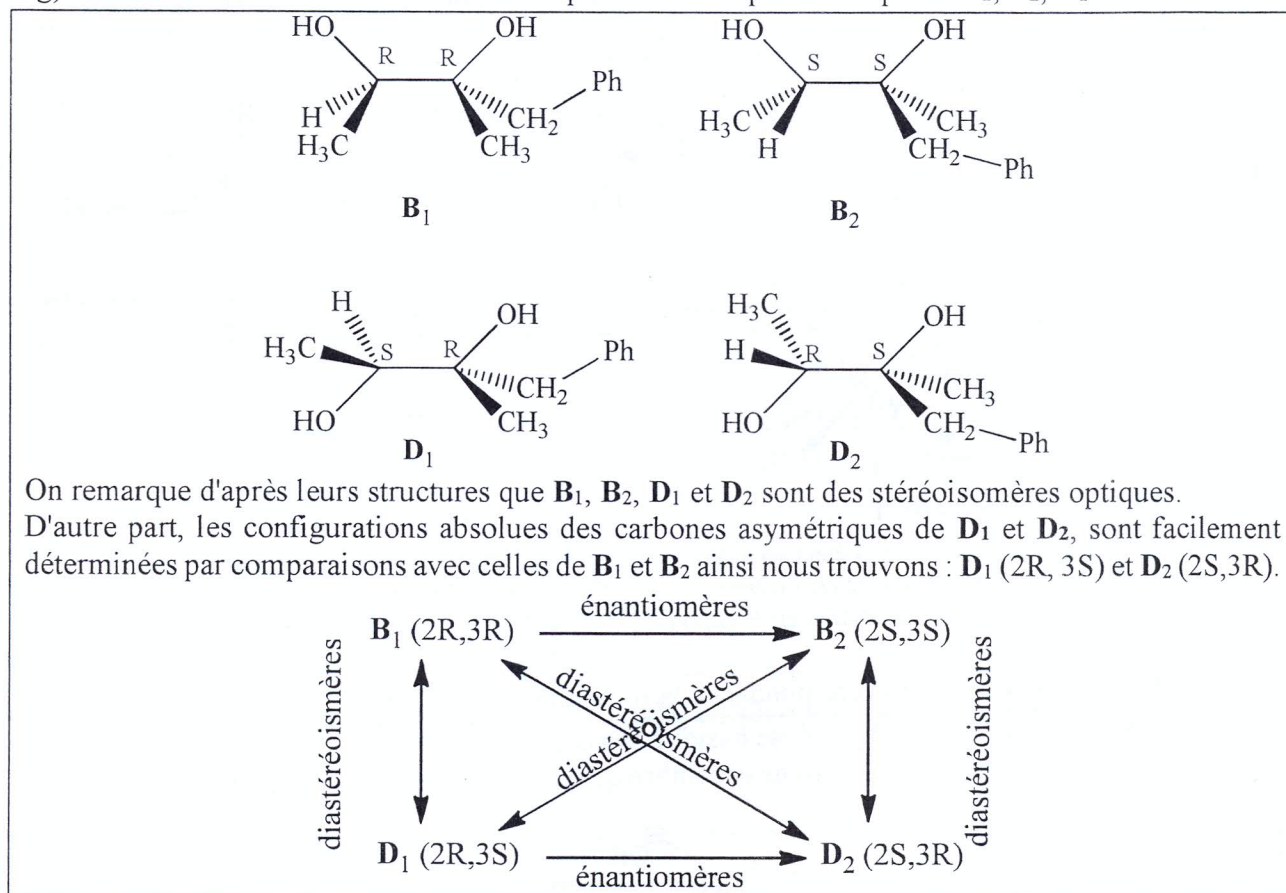


3-f) Détailler les mécanismes correspondant à la formation de **D1** et **D2**.

La réaction correspond à une hydrolyse basique des époxydes.
C'est généralement le carbone le moins encombré qui est attaqué majoritairement dans ce cas.

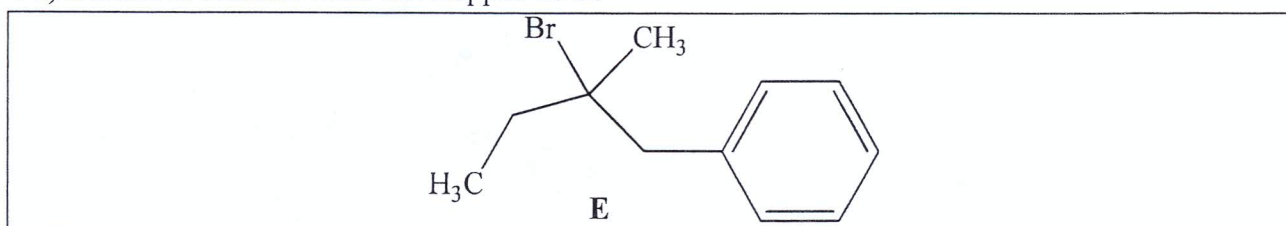


3-g) Déterminer les relations stéréoisomériques entre les quatre composés **B**₁, **B**₂, **D**₁ et **D**₂.



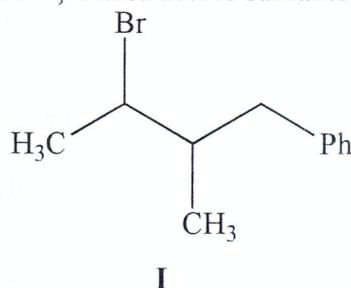
4) L'addition de HBr en milieu ionique sur **A**, conduit majoritairement au produit **E**. Le traitement de **E** par une solution d'éthanolate de sodium (EtO^-Na^+) dans l'éthanol conduit, selon un mécanisme d'ordre 1, à **A**, **F** et **G**.

4-a) Donner la formule semi-développée de **E**.



4-b) Comment pourrait-on obtenir à partir de **A**, le 3-bromo-2-méthyl-1-phénylbutane (composé **I**) ?

Le 3-bromo-2-méthyl-1-phénylbutane **I**, a la structure suivante :



Il est obtenu par addition de HBr en présence de peroxyde.
L'orientation est anti-Markovnikov, c'est l'effet Karasch.

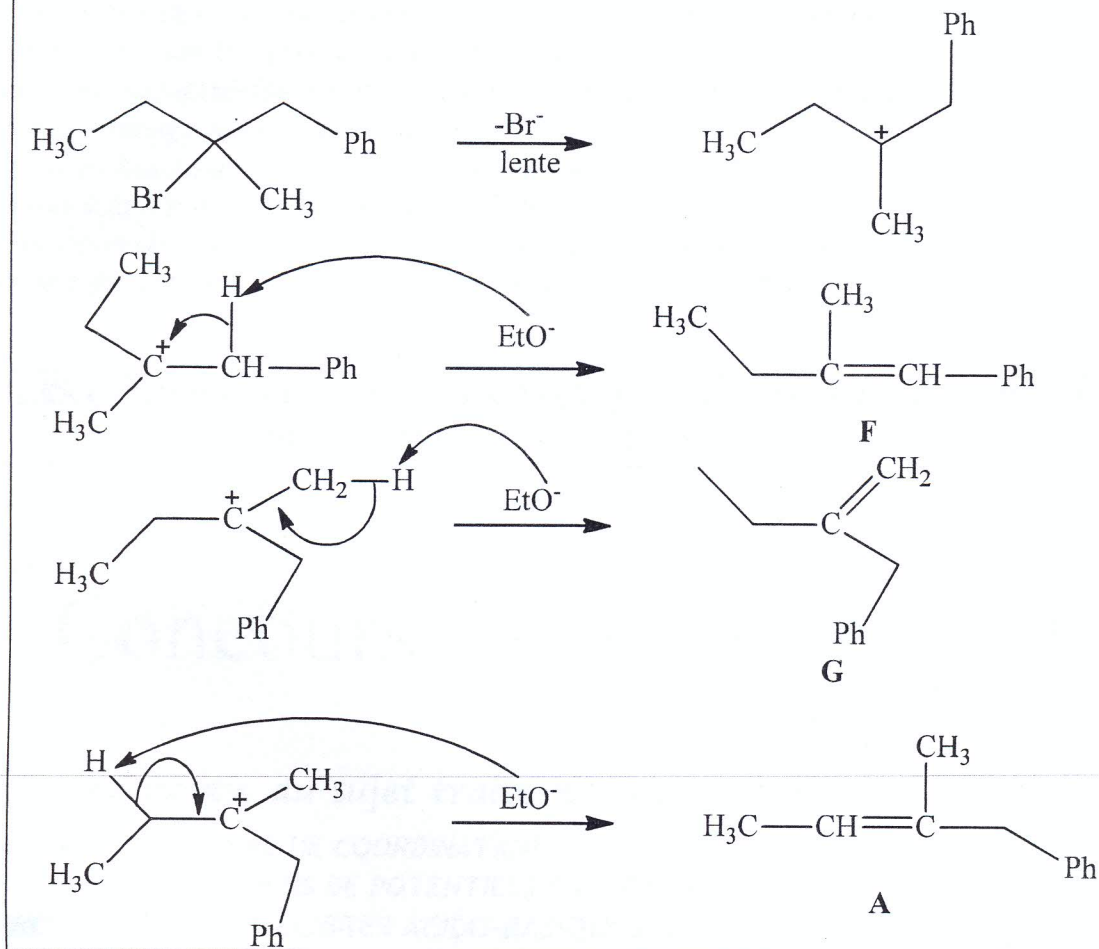
4-c) Quelle est la relation entre **E** et **I** ?

E et **I** sont des isomères de position.

4-d) Détailler (sans tenir compte de l'aspect stéréochimique) les mécanismes d'obtention de A, F et G et en déduire leurs structures planes sachant que :

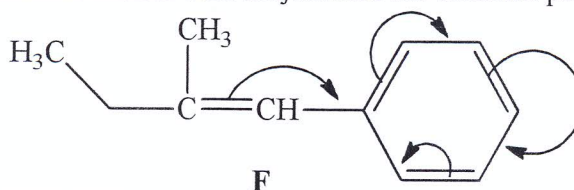
- F et G ont la même formule brute que A.
- F est le produit majoritaire et G le produit minoritaire.

Il s'agit d'une réaction d'élimination E₁:



4-e) Expliquer les proportions obtenues.

G est le produit minoritaire, car c'est l'alcène le moins substitué.
A et F sont également substitués mais F sera majoritaire car stabilisé par mésomérie.



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE