

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.
- Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fausse ne seront pas comptabilisés.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- 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 12. PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12,, 12 sur 12.**

Chimie inorganique

Dans cette épreuve on traite les chapitres suivants :

Atomistique-liaison chimique

Cristallographie

Équilibre solide-liquide

Électrochimie

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.
- 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.

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96500 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.

Données numériques :

- Masses molaires atomique (en g.mol^{-1}) de : $\text{Sn} = 118,7$;
- Numéro atomique Z : (oxygène : O) = 8.

À 298K,

- Potentiels redox standard (à $\text{pH} = 0$)

	$\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}_{(\text{sd})}$	$\text{H}^+/\text{H}_{2(\text{g})}$	$\text{O}_{2(\text{g})}/\text{H}_2\text{O}$
$E^\ominus \text{ (V)}$	0,77	-0,14	0	1,23

- Produit ionique de l'eau $K_e = 10^{-14}$.
- $\frac{R \times T}{F} \times \text{Ln}(x) = 0,06 \times \log_{10}(x)$ (en V).

L'étain **Sn** est un élément chimique utilisé dans la fabrication du bronze et de revêtement des boîtes métalliques alimentaires.

Problème I : Atomistique-liaison chimique

1) Dans le tableau périodique des éléments chimiques, l'étain « Sn » se trouve à la 5^{ème} ligne et dans la même colonne du carbone $_6\text{C}$.

1-a) Écrire la configuration électronique de la couche de valence de Sn.

Carbone, Couche de valence $ns^2 np^2$

Couche de valence de Sn : $5s^2 5p^2$

0,25

1-b) Donner la structure électronique de cet élément à l'état fondamental.

Sn: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^2$

0,25

1-c) Déduire le numéro atomique Z de l'élément Sn.

$Z = 50$

0,25

2) En présence du dioxygène, l'étain peut donner les entités chimiques suivantes : SnO_2 et SnO_3^{2-} . Préciser pour chacun de ces deux entités :

	SnO_2	SnO_3^{2-}
2-a) Représentation de Lewis	$\begin{array}{c} \cdot\cdot \\ \cdot\text{O}=\text{Sn}=\text{O}\cdot\cdot \\ \cdot\cdot \end{array}$ 0,5	$\left[\begin{array}{c} \cdot\text{O}: \\ \\ \cdot\text{O}-\text{Sn}-\text{O}\cdot \\ \cdot\cdot \end{array} \right]^{2-}$ 0,5
2-b) Type VSEPR	AX_2 0,25	AX_3 0,25
2-c) Figure de répulsion	Droite 0,25	Triangle 0,25

Problème II : cristallographie

L'étain cristallise sous trois variétés cristallines, l'une d'entre elles Sn_α est de symétrie cubique appelée l'étain gris. Dans cette variété, les atomes d'étain occupent les nœuds du réseau cubique à faces centrées et la moitié des sites tétraédriques de façon alternée.

1) Rappeler les positions et le nombre des sites tétraédriques (T) et octaédriques (O) dans une maille cubique à faces centrées.

Dans la maille, CFC, il y a 8 sites tétraédriques, situés aux centres des huit petits cubes d'arêtes $a/2$.

0,25

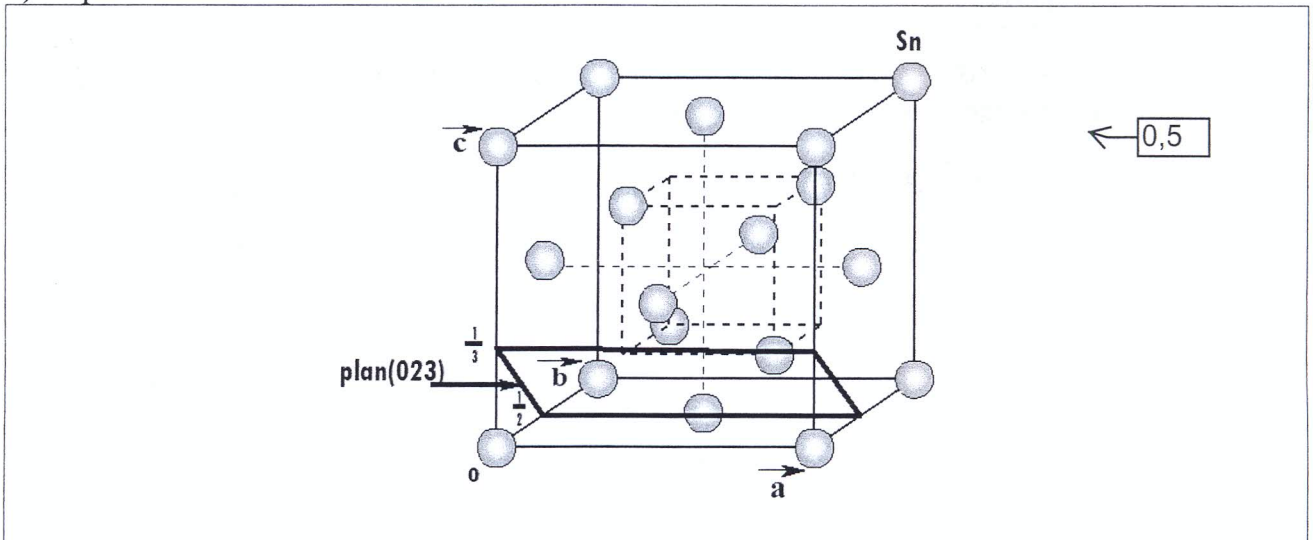
0,25

Dans la maille, CFC, il y a 4 sites octaédriques, situés aux milieux des arêtes et au centre du cube.

0,25

0,25

2) Représenter le contenu de la maille ci-dessous.



0,5

3) Représenter sur la même figure de la question précédente, le plan le plus proche de l'origine de la famille de plans réticulaires (023).

Le plan (023) coupe :

0,5

L'axe des x à l'infini donc il est parallèle à (Ox) ; l'axe des y en $1/2$ et l'axe des z en $1/3$.

4) Sachant que le paramètre de la maille est ($a = 649 \text{ pm}$), donner l'expression puis calculer la distance entre deux plans consécutifs pour cette même famille.

Dans le système cubique, le paramètre « a » est lié à la distance inter-réticulaire par la relation :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$$

0,25

Application numérique :

$$d_{hkl} = \frac{649}{\sqrt{4 + 9}} = 180 \text{ pm}$$

0,25

5) Sachant que les atomes d'étain sont tangents selon la grande diagonale du petit cube d'arête $a/2$, donner l'expression puis calculer le rayon métallique de Sn.

Selon la grande diagonale du cube d'arête $a/2$:

$$\frac{a \times \sqrt{3}}{4} = 2 \times R_{\text{Sn}}$$

$$R_{\text{Sn}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{8} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

Application numérique :

$$R_{\text{Sn}} = \frac{649 \times \sqrt{3}}{8} = 141 \text{ pm} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

6) Dédurre la compacité du réseau.

La compacité est donnée par la relation :

$$\zeta = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Sn}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_{\text{Sn}}^3}{a^3} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

$$\zeta = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Sn}) \times \frac{4}{3} \times \pi \times \left(\frac{a \times \sqrt{3}}{8} \right)^3}{a^3}$$

Application numérique :

$$n_{\text{atom}}(\text{Sn}) = 8 \times \frac{1}{8} + 6 \times \frac{1}{2} + 4 = 8$$

$$\zeta = \frac{\sqrt{3}}{16} \times \pi = 0,34 \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

7) Donner l'expression puis calculer la masse volumique de l'étain.

La masse volumique du métal est donnée par la relation :

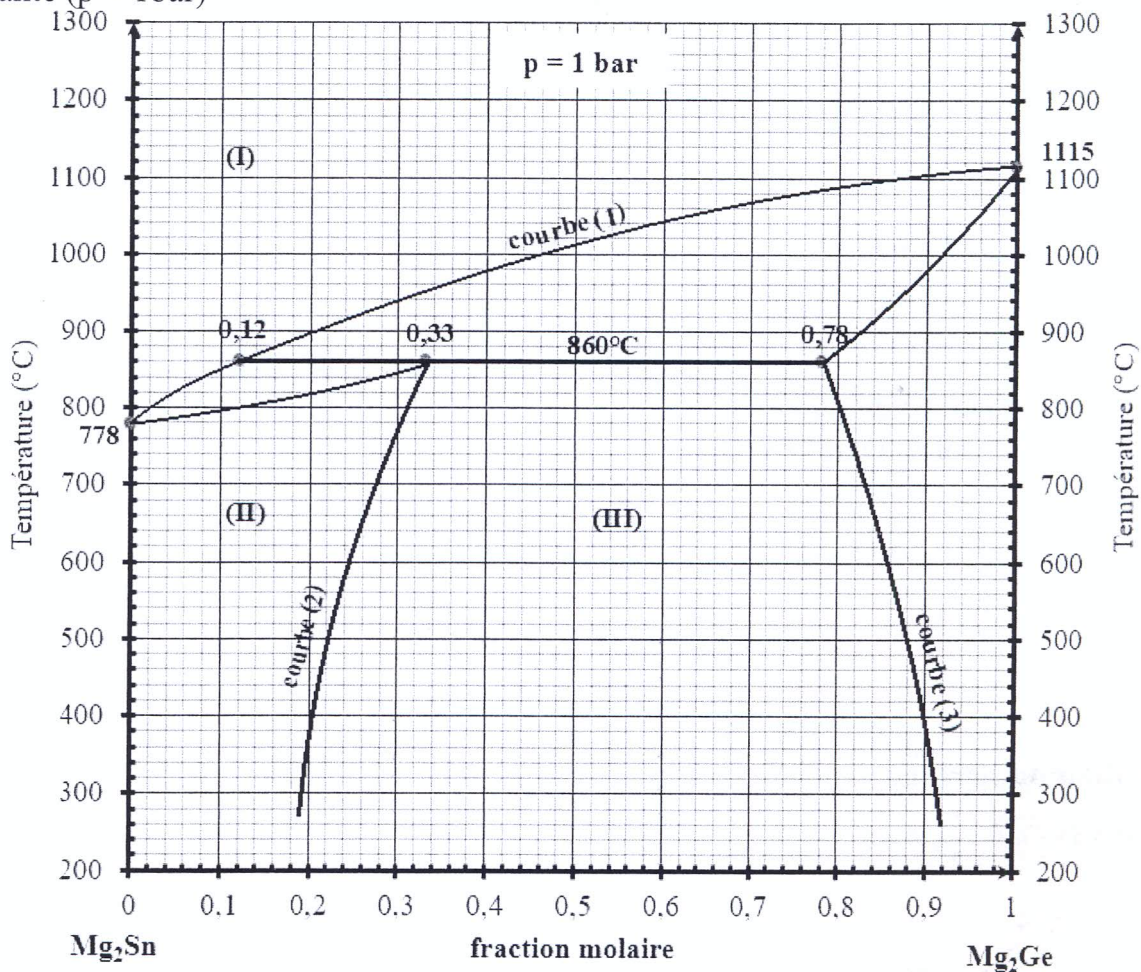
$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Sn}) \times M_{\text{Sn}}}{N_A \times a^3} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{8 \times 118,7 \times 10^{-3}}{6,02 \times 10^{23} \times (649 \times 10^{-12})^3} = 5770 \text{ kg.m}^{-3} \quad \leftarrow \boxed{0,25}$$

Problème III : équilibre solide-liquide

On considère le diagramme d'équilibre solide-liquide du système $\text{Mg}_2\text{Sn}-\text{Mg}_2\text{Ge}$ à pression constante ($p = 1 \text{ bar}$)



1) Indiquer la nature des phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III).

Domaine (I) : liquide

Domaine (II) : solutions solides Mg_2Ge dans Mg_2Sn (solubilité parfaite de Mg_2Ge dans Mg_2Sn).

Domaine (III) : α : solution saturée de Mg_2Ge dans Mg_2Sn + β : solution saturée de Mg_2Sn dans Mg_2Ge

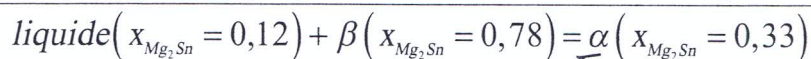
2) Nommer les courbes (1), (2) et (3) (voir le diagramme ci-dessus).

Courbe (1) : liquidus

Courbe (2) : solubilité de Mg_2Ge dans Mg_2Sn

Courbe (3) : solubilité de Mg_2Sn dans Mg_2Ge

3) Écrire l'équation chimique de la transformation qui a lieu à la température 860°C .



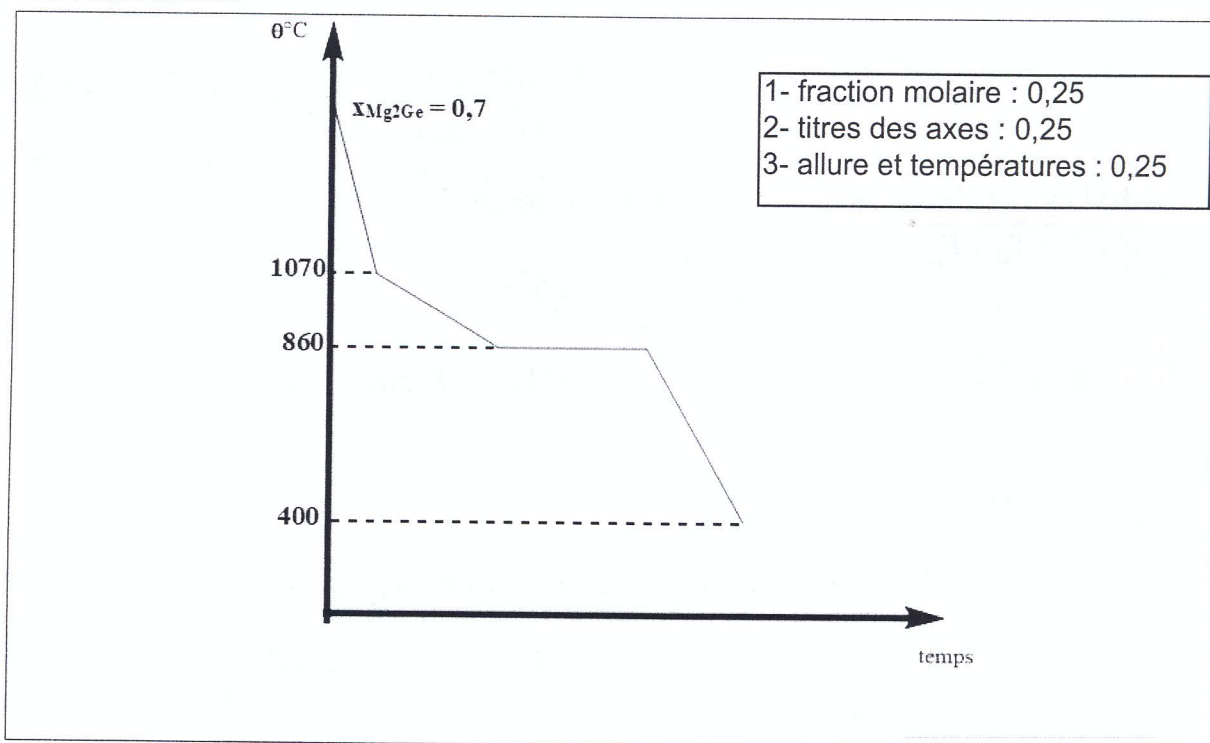
4) Donner le nom de cette transformation.

Transformation péritectique

0,25

5) On refroidit jusqu'à la température de 400°C, 10 mol d'un mélange liquide refermant 7 mol de Mg_2Ge .

5-a) Tracer l'allure de la courbe d'analyse thermique qui accompagne ce refroidissement.



5-b) Donner à la température 1000°C, la nature des phases en présence et leur composition puis calculer leur quantité de matière en mol.

À 1000 °C, les phases liquide ($x_{\text{Mg}_2\text{Ge}} = 0,46$) et β ($x_{\text{Mg}_2\text{Ge}} = 0,92$) sont en équilibre.

En appliquant la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^\beta}{n^{\text{liq}}} = \frac{0,7 - 0,46}{0,92 - 0,7} = 1,09 \end{array} \right.$$

$$n^\beta + n^{\text{liq}} = 10 \text{ mol}$$

On obtient :

$$2,09 \times n^{\text{liq}} = 10 \text{ mol}$$

$$n^{\text{liq}} = 4,78 \text{ mol}$$

$$n^\beta = 5,22 \text{ mol}$$

Problème IV : électrochimie

1) Étude des cellules électrochimiques

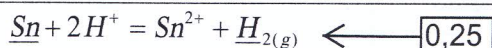
On réalise à 25°C, une cellule électrochimique constituée par deux compartiments :

- À gauche, le couple Sn^{2+}/Sn avec $[\text{Sn}^{2+}] = 0,01 \text{ mol.L}^{-1}$.
- À droite, l'électrode standard à hydrogène.

La force électromotrice de cette cellule est égale à +0,2 V.

1)

1-a) Écrire l'équation-bilan de la réaction correspondant à cette cellule.



1-b) Donner l'expression de la force électromotrice.

$$E = E_D - E_G = E_{\text{H}^+/\text{H}_{2(g)}} - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}$$

$$E = E^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{[\text{H}^+]}{C^\ominus} \right)^2}{\frac{[\text{Sn}^{2+}]}{C^\ominus} \times \frac{p_{\text{H}_2}}{p^\ominus}} \right) \quad \leftarrow 0,5$$

ESH : $[\text{H}^+] = 1 \text{ mol.L}^{-1}$ et $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$

$$E = E^\ominus - \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}])$$

1-c) Déterminer le potentiel standard d'électrode du couple Sn^{2+}/Sn .

$$0,2 = \left(E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\ominus - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus \right) - \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}]) \quad \leftarrow 0,5$$

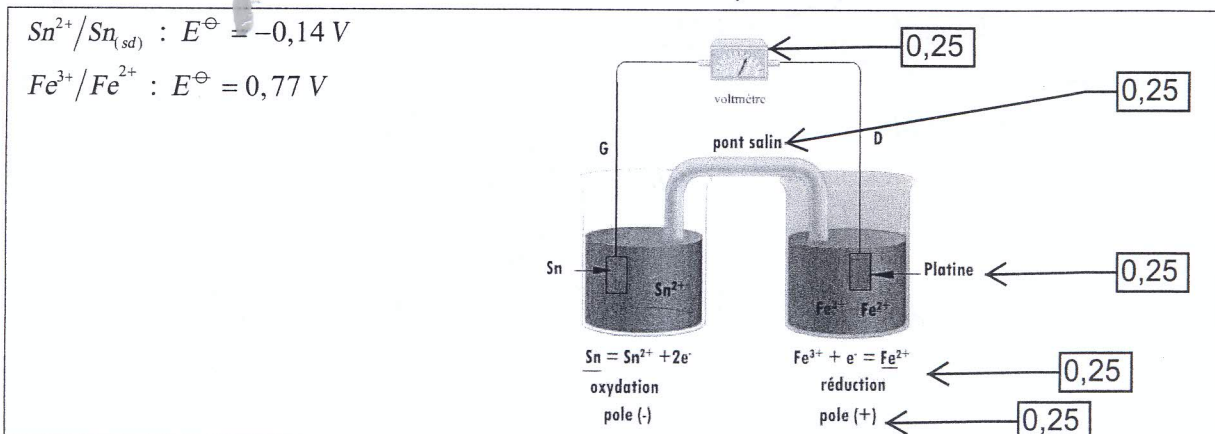
$$0,2 = -E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus - 0,03 \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}])$$

$$E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus = -0,2 - 0,03 \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}]) = -0,2 - 0,03 \times \log_{10} (10^{-2}) = -0,14 \text{ V}$$

2) On réalise à 25°C, une deuxième cellule électrochimique constituée par deux compartiments

- À gauche, le couple Sn^{2+}/Sn .
- À droite, le couple $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$.

2-a) Schématiser ; avec toutes les indications utiles ; cette cellule.

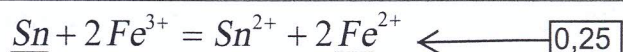


2-b) Quelles sont les concentrations correspondant à la force électromotrice standard de cette cellule ?

$$[\text{Sn}^{2+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \leftarrow 0,25$$

$$[\text{Fe}^{2+}] = [\text{Fe}^{3+}] = 1 \text{ mol.L}^{-1} \leftarrow 0,25$$

2-c) Écrire l'équation-bilan de la réaction chimique associée à cette pile.



2-d) Déterminer sa constante d'équilibre.

$$\Delta_r G^\ominus = -n \times F \times E^\ominus = -R \times T \times \ln(K_T^\ominus)$$

$$\ln(K_T^\ominus) = \frac{n \times F}{R \times T} \times E^\ominus \leftarrow 0,25$$

$$\ln(K_T^\ominus) = \frac{n \times F}{R \times T} \times (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus)$$

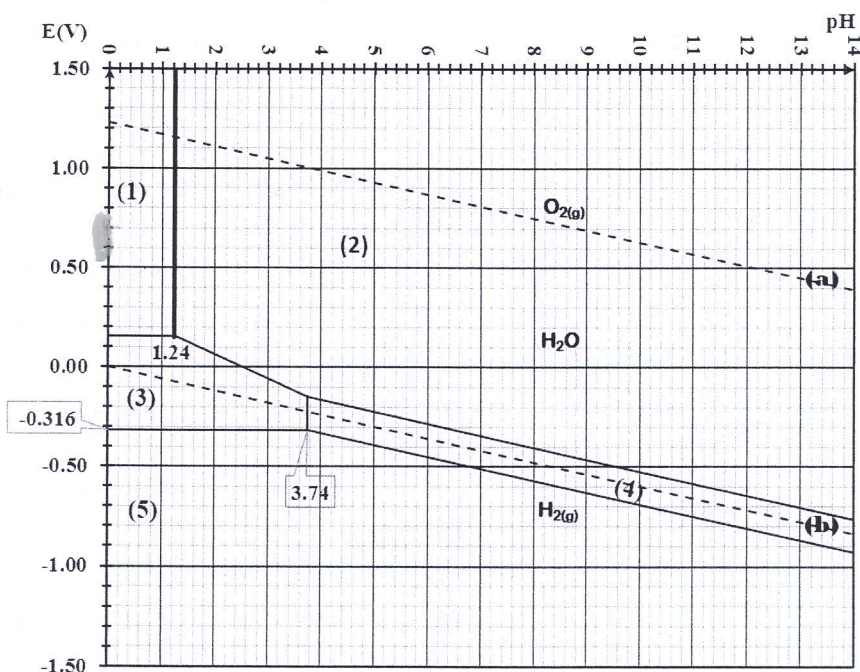
$$\log_{10}(K_T^\ominus) = \frac{n}{0,06} \times (E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^\ominus - E_{\text{Sn}^{2+}/\text{Sn}}^\ominus) \leftarrow 0,25$$

$$\log_{10}(K_T^\ominus) = \frac{2}{0,06} \times (0,77 + 0,14) = 30,33$$

$$K_T^\ominus = 10^{30,33} = 2,14 \times 10^{30} \leftarrow 0,25$$

II) Étude thermodynamique : diagramme E-pH

On donne le diagramme $E - pH$ de l'étain, limité aux entités en solution : Sn^{4+} , Sn^{2+} et aux espèces solides Sn , $\text{Sn}(\text{OH})_2$ et $\text{Sn}(\text{OH})_4$.



Le diagramme a été tracé à 298 K, avec les conventions suivantes :

- La concentration totale de l'étain à l'état dissous est égale à C_{tra} .
- Sur une droite frontière séparant les domaines de deux entités dissoutes, les concentrations en élément étain dans chacune de ces deux entités sont égales.

II-1) Indiquer pour chacun des domaines numérotés de (1) à (5) sur le diagramme, à quelle entité chimique correspond-il ? Justifier la réponse.

Domaine (1) : Sn^{4+} ← 0,25 Domaine (2) : Sn(OH)_4 ← 0,25 Domaine (3) : Sn^{2+} ← 0,25 Domaine (4) : Sn(OH)_2 Domaine (5) : Sn	Justification : 0,25 <table border="1" style="margin: 10px auto; border-collapse: collapse; text-align: center;"> <tr> <td style="padding: 5px;">IV</td> <td style="padding: 5px;">Sn^{4+}</td> <td style="padding: 5px;">Sn(OH)_4</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">II</td> <td style="padding: 5px;">Sn^{2+}</td> <td style="padding: 5px;">Sn(OH)_2</td> </tr> <tr> <td style="padding: 5px;">0</td> <td colspan="2" style="padding: 5px;">Sn</td> </tr> </table>	IV	Sn^{4+}	Sn(OH)_4	II	Sn^{2+}	Sn(OH)_2	0	Sn	
IV	Sn^{4+}	Sn(OH)_4								
II	Sn^{2+}	Sn(OH)_2								
0	Sn									

II-2) Dédurre par lecture du diagramme la valeur de la concentration C_{tra} .

$\text{Sn}^{2+}/\text{Sn} : \text{Sn}^{2+} + 2e^- = \text{Sn}$ ← 0,25 $E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} ([\text{Sn}^{2+}])$ $E_2 = E_2^\ominus + 0,03 \times \log_{10} (C_{tra})$ ← 0,25 $\log_{10} (C_{tra}) = \frac{E_2 - E_2^\ominus}{0,03}$	Application numérique : $\log_{10} (C_{tra}) = \frac{-0,316 + 0,14}{0,03} = -5,9$ $C_{tra} = 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ ← 0,25
--	---

II-3) Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s1} associée au produit de solubilité K_{s1} de $\text{Sn(OH)}_4(s)$ sachant qu'à l'équilibre, la concentration de Sn^{4+} s'écrit sous la forme :

$$\log_{10} [\text{Sn}^{4+}] = -1,02 - 4 \times \text{pH}$$

0,25 → $\text{Sn(OH)}_4 = \text{Sn}^{4+} + 4\text{HO}^-$ 0,25 → À l'équilibre, $K_{s1} = [\text{Sn}^{4+}] \times [\text{HO}^-]^4$ → $-\log_{10} (K_{s1}) = -\log_{10} ([\text{Sn}^{4+}] \times [\text{HO}^-]^4)$ $pK_{s1} = -\log_{10} ([\text{Sn}^{4+}]) - 4 \times \log_{10} \left(\frac{K_e}{[H^+]} \right)$ 0,25 → $\text{pH} = pK_e - \frac{1}{4} \times (pK_{s1} + \log_{10} ([\text{Sn}^{4+}]))$ (1)	1^{ère} méthode : De (1) → $\log_{10} ([\text{Sn}^{4+}]) = -pK_{s1} + 4 \times pK_e - 4 \times \text{pH}$ En plus, $\log_{10} [\text{Sn}^{4+}] = -1,02 - 4 \times \text{pH}$ Par identification : $-pK_{s1} + 4 \times pK_e = -1,02$ Il vient alors, $pK_{s1} = 4 \times 14 + 1,02 = 57,02$ ← 0,25 2^{ème} méthode : Par lecture du diagramme ($\text{pH}=1,24$) et à l'aide de l'équation (1) : $1,24 = 14 - \frac{1}{4} \times (pK_{s1} - 6)$ → $pK_{s1} = 57,04$
--	--

II-4) Déterminer la valeur de la grandeur pK_{s2} associée au produit de solubilité K_{s2} de $Sn(OH)_{2(sd)}$ en utilisant les valeurs ci-dessous des potentiels chimiques standard à 298 K.

Entités	$Sn(OH)_{2(sd)}$	Sn^{2+}	HO^-
$\mu^\ominus (kJ.mol^{-1})$	-491,57	-26,22	-157,15

$$Sn(OH)_2 = Sn^{2+} + 2HO^- \leftarrow [0,25]$$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus = -R \times T \times \ln(K_s)$$

$$pK_{s2} = -\log_{10}(K_{s2}) = \frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus}{2,3 \times R \times T} \leftarrow [0,25]$$

$$pK_{s2} = \frac{2 \times \mu_{HO^-}^\ominus + \mu_{Sn^{2+}}^\ominus - \mu_{Sn(OH)_2}^\ominus}{2,3 \times R \times T} \leftarrow [0,25]$$

Application numérique :

$$pK_{s2} = \frac{2 \times (-157,15) - 26,22 + 491,57}{2,3 \times 8,314 \times 10^{-3} \times 298} = 26,51$$

II-5) Établir la relation puis calculer la valeur du potentiel standard d'électrode du couple $Sn(OH)_{2(sd)}/Sn_{(sd)}$ à partir du potentiel standard d'électrode du couple $Sn^{2+}/Sn_{(sd)}$ et le produit de solubilité K_{s2} de $Sn(OH)_{2(sd)}$.

1^{ère} méthode :

$$Sn(OH)_2 + 2H_D^+ + H_2 = \underline{Sn} + 2H_G^+ + 2H_2O \quad \Delta_r G_4^\ominus = -2 \times F \times E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus$$

$$Sn^{2+} + 2H_2 = \underline{Sn} + 2H_G^+ \quad \Delta_r G_1^\ominus = -2 \times F \times E_{Sn^{2+}/Sn}^\ominus$$

$$Sn(OH)_{2(sd)} = Sn^{2+} + 2HO_D^- \quad \Delta_r G_2^\ominus = -R \times T \times \ln(K_{s2})$$

$$H_2O = H_D^+ + HO_D^- \quad \Delta_r G_3^\ominus = -R \times T \times \ln(K_e)$$

$$\Delta_r G_4^\ominus = \Delta_r G_1^\ominus + \Delta_r G_2^\ominus - 2 \times \Delta_r G_3^\ominus$$

$$-2 \times F \times E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus = -2 \times F \times E_{Sn^{2+}/Sn}^\ominus - R \times T \times \ln(K_{s2}) + 2 \times R \times T \times \ln(K_e)$$

$$E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus = E_{Sn^{2+}/Sn}^\ominus + \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln\left(\frac{K_{s2}}{K_e^2}\right)$$

2^{ème} méthode :

Pour $pH \leq 3,74$, on a le couple (2) : $Sn^{2+} + 2H_2 = \underline{Sn} + 2H_G^+ \quad E_2 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([Sn^{2+}]) \quad (1)$

$$Sn(OH)_{2(sd)} = Sn^{2+} + 2HO^- \quad K_{s2} = [Sn^{2+}] \times [HO^-]^2$$

Quand le solide existe $E_2 \rightarrow E_5$ et $[Sn^{2+}] = \frac{K_{s2}}{[HO^-]^2}$

$$E_5 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{K_{s2}}{[HO^-]^2}\right) \quad (2)$$

$$E_5 = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{K_{s2}}{K_e^2}\right) - 0,06 \times pH \quad (3)$$

En plus, pour $pH \geq 3,74$, on a : $Sn(OH)_2 + 2H_D^+ + H_2 = \underline{Sn} + 2H_G^+ + 2H_2O$

$$E_5 = E_5^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H^+]_D^2) = E_5^\ominus - 0,06 \times pH \quad (4)$$

Par identification (3) et (4) on obtient : $E_5^\ominus = E_2^\ominus + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{K_{s2}}{K_e^2}\right) \leftarrow [0,25]$

Application numérique : $E_{Sn(OH)_2/Sn}^\ominus = -0,316 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}\left(\frac{10^{-26,51}}{10^{-28}}\right) = -0,095 V \leftarrow [0,25]$

II-6) Sur le même diagramme de la page 9 sont portées, en traits pointillés, les droites (a) et (b) délimitant le domaine de stabilité thermodynamique de l'eau.

6-a) Indexer le diagramme E-pH de l'eau.

À répondre sur le diagramme ← 0,25

6-b) Que peut-on dire de la stabilité de l'étain « Sn » vis-à-vis de l'eau, pour des valeurs de pH < 7 ? Écrire les équations bilans des réactions éventuelles.

Pour pH < 3,74, l'étain a un domaine disjoint de celui de l'eau. Il doit être attaqué du point de vue thermodynamique : $\underline{Sn} + 2H^+ = Sn^{2+} + \underline{H_{2(g)}}$ ← 0,25

Pour $3,74 < \text{pH} < 7$ l'étain a un domaine disjoint de celui de l'eau. Il doit être attaqué du point de vue thermodynamique : $\underline{Sn} + 2H_2O = Sn(OH)_{2(sd)} + \underline{H_{2(g)}}$ ← 0,25

FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Cette épreuve comporte 12 pages.
- Les trois problèmes sont indépendants.
- Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.
- Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.
- 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 10 PAGES
NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12,, 12 sur 12.**

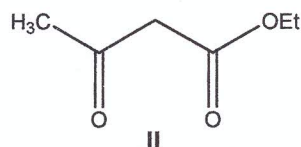
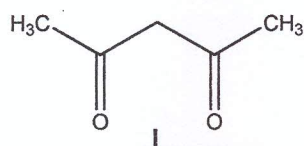
Chimie organique

Notations et données numériques

Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35

Problème 1 (4 points) :

- 1- Pour le composé I, écrire les équilibres céto-énoliques possibles. En justifiant la réponse, déterminer la forme la plus stable.



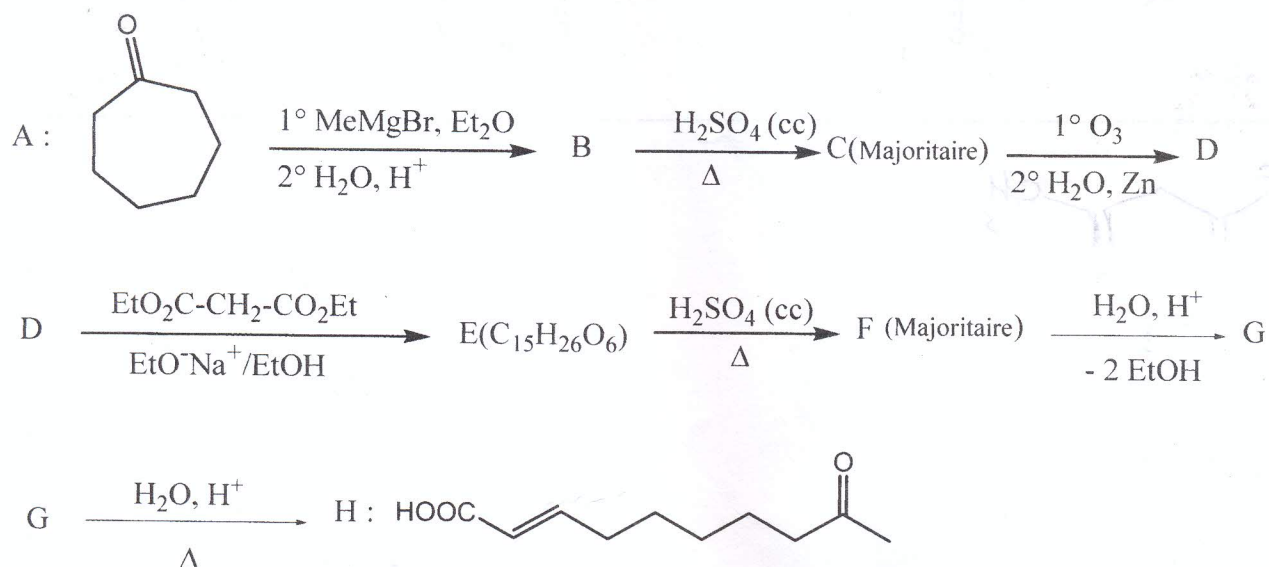
1-	
----	---

- 2- Attribuer à chacun des deux composés I et II son pKa. Justifier la réponse. On donne à 25°C, les pKa = 8,84 et 10,68.

2-	
----	--

Problème II (6 points) :

La gelée royale **H** a diverses vertus nutritionnelles et médicinales. L'une des voies de synthèses peut être réalisée à partir de la cycloheptanone **A** selon la suite réactionnelle suivante :



E donne un test iodoforme positif.

1- Déterminer les structures chimiques des composés **B**, **C**, **D**, **E** et **F**.

1-	
----	--

2- Quel produit minoritaire C', obtient-on à côté de C ?

2	
---	--

3- Détailler les mécanismes réactionnels des étapes $A \rightarrow B$ et $D \rightarrow E$.

	Mécanisme $A \rightarrow B$
3	Mécanisme $D \rightarrow E$

4- Donner la formule semi-développée de G. En fait, la réaction de formation de G à partir de F est en équilibre et le réactif et le substrat coexistent. Comment peut-on favoriser le déplacement de cet équilibre dans le sens de la formation de G ?

4-	
----	--

5- Donner le nom de la gelée royale **H** en nomenclature internationale (IUPAC).

5-	
----	--

Problème III (10 points) :

Quatre composés isomères **A**₁, **A**₂, **A**₃ et **A**₄, optiquement actifs, de formule brute C₇H₁₄ subissent les réactions suivantes :

- L'hydrogénation catalytique sur Nickel de **A**₁ et **A**₂ donne un même composé **B**.
- L'hydrogénation catalytique sur Nickel de **A**₃ et **A**₄ donne un même composé **C**.
- Par ozonolyse, suivie d'une hydrolyse en milieu réducteur, **A**₁, **A**₂, **A**₃ et **A**₄ fournissent respectivement **D**₁, **D**₂, **D**₃ et **D**₄, chacun accompagné de méthanal. Seul **D**₁, issu de l'ozonolyse de **A**₁, renferme une fonction cétone.

1- a/ En réagissant avec KMnO₄ dilué, **A**₁ fournit le 2,3-diméthylpentan-1,2-diol.
Représenter cet isomère **A**₁.

1-a	
-----	--

1-b/ En déduire la structure de A_2 .

1-b	
-----	--

2- Sans discerner entre les deux, représenter les isomères A_3 et A_4 .

2-	
----	--

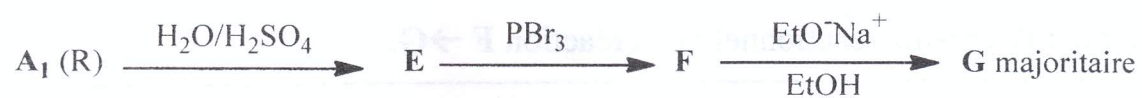
3- Ecrire toutes les réactions mises en jeu et déterminer les structures de B , C , D_1 , D_2 , D_3 et D_4 .

3-	Formation de B : Formation de C :
----	--

--	--

	Formation de D₁, D₂, D₃ et D₄ :
3-	

4- On considère le stéréoisomère (R) de A_1 sur lequel on réalise les réactions suivantes :



a- Donner les formules semi-développées spatiales de **E**, **F** et **G**.

4-a

b- Quel est le produit minoritaire obtenu à côté de **G** ?

4-b

Sachant que l'ajout de EtO^-Na^+ modifie considérablement la cinétique de la réaction, représenter le mécanisme réactionnel de la réaction $\text{F} \rightarrow \text{G}$.

4-c

FIN DE L'ÉPREUVE