

CONSIGNES

Format et rédaction :

- Cette épreuve est composée de 12 pages.
- Tous les résultats doivent être inscrits dans les espaces réservés à cet effet.

Calculs et matériel autorisé :

- Vous êtes autorisé(e) à utiliser des calculatrices électroniques de poche non programmables.
- Chaque calcul doit être précédé d'une expression littérale.

Communication et restrictions :

- Aucun échange de réponses ou de matériel n'est autorisé entre les candidats.
- Les réponses numériques doivent inclure des unités correctes pour être prises en compte.
- Toutes les réponses doivent être justifiées.

Utilisation de l'espace disponible :

- En cas de besoin, utiliser la page vide à la fin du cahier. Signaler son utilisation dans l'espace réservé à la réponse finale.

Brouillons et corrections :

- Aucun brouillon ne doit être joint à votre copie.
- Si le candidat constate une anomalie dans l'énoncé durant l'épreuve, il est tenu de la noter sur sa copie et de poursuivre sa composition en explicitant les modifications qu'il a été amené à effectuer.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES

1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

Session Juin 2025

Page 1 sur 12

Recommandations, notations et données numériques

- États des constituants physicochimiques : (sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux.
- Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- Les mélanges liquides ou solides sont supposés idéaux.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.
- Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation H^+ de préférence à la notation H_3O^+ .

Notations :

- L'exposant $\ominus$, signifie « standard ».
- L'exposant cd, signifie « condensé ».
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- x_i^φ : la fraction molaire de « i » dans la phase φ .
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Numéros atomiques (Z) : $H = 1$; $O = 8$.
- Électronégativités (échelle de Pauling) : $Ru = 2,20$; $O = 3,44$; $H = 2,20$.

À 298 K,

- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$
- Potentiel redox standard à $pH = 0$: $E^\ominus \left([Ru_2OCl_{10}]^{4-} (aq) / [RuCl_5(H_2O)]^{2-} (aq) \right) = 0,83 \text{ V / ESH}$

Le ruthénium (symbole Ru) est un métal précieux de couleur blanc argenté découvert en 1808. Son nom vient du latin « Ruthenia » qui signifie « Russie ». Grâce à ses propriétés uniques, il est utilisé dans divers domaines comme la catalyse ou l'électronique.

Le ruthénium de configuration électronique fondamentale $[_{36}Kr]5s^1 4d^7$ et de masse molaire atomique moyenne de $101,07 \text{ g.mol}^{-1}$, présente des propriétés chimiques et physiques uniques.

Problème 1 : atomistique-liaison chimique

A. Étude structurale

Q1) Identifier la position (ligne, colonne) du ruthénium dans le tableau périodique. Dédire cette position à partir de sa configuration électronique et justifier.

Q2) Associer le ruthénium à un bloc et une famille dans la classification périodique. Illustrer la réponse avec des arguments électroniques.

Q3) Déterminer si l'atome de ruthénium est paramagnétique ou diamagnétique. Représenter les cases quantiques associées à la couche de valence.

■ En présence du dioxygène, le ruthénium se transforme en tétraoxyde de ruthénium RuO_4 .

Q4) Analyser la nature de la liaison entre le ruthénium et l'oxygène en termes de caractère ionique et covalent.

Q5) Donner une structure de Lewis de la molécule RuO_4 .

Q6) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Q7) Donner une représentation spatiale de cette molécule.

À l'état solide, RuO_4 est un cristal de couleur jaune, qui présente un faible point de fusion ; ne conduit pas le courant électrique (isolant), il est peu soluble dans les solvants polaires. Par contre il est très soluble dans les solvants apolaires tel que : le tétrachlorométhane « CCl_4 ».

Q8) À quelle catégorie de solide cristallin appartient RuO_4 ?

Q9) Identifier le(s) type(s) de forces qui assurent la cohésion du cristal RuO_4 . Justifier la réponse.

B. Mise en solution du tétroxyde de ruthénium dans l'eau

Q10) Décrire les étapes de la dissolution de 10 g de RuO_4 dans 500 mL d'eau. Expliquer ce qui se passe au niveau moléculaire.

Q11) Écrire l'équation chimique de la dissolution de $\text{RuO}_4(\text{sd})$.

Q12) Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.

Q13) Comparer qualitativement la solubilité de $\text{RuO}_4(\text{sd})$ dans l'eau et dans le cyclohexane. Expliquer les différences observées en fonction des interactions soluté-solvant.

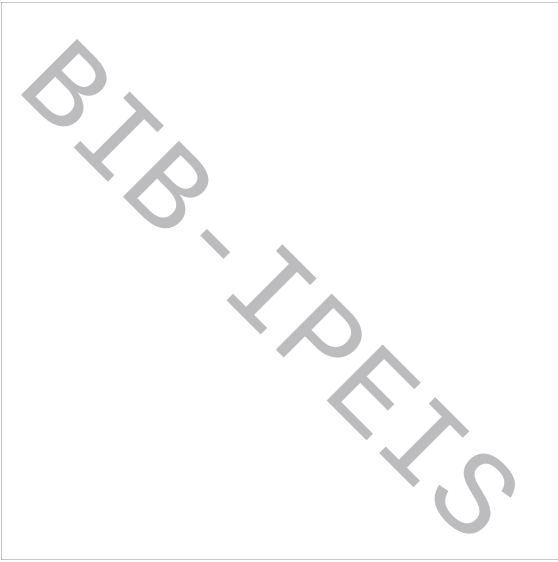
Problème 2 : cristallographie-diagramme liquide-solide

A. Étude de la structure cristalline du ruthénium

- La maille cristalline du ruthénium est construite par empilement de plans compacts, sa masse volumique expérimentale est de $12,54 \text{ g.cm}^{-3}$ et le volume de la maille est de $2,695 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Q14) Déterminer la structure cristalline du ruthénium.

Q15) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



Q16) Montrer sur la figure de la question précédente la direction des plans compacts et le motif cristallographique.

À répondre sur la figure.

Q17) Quel est le nombre de motifs cristallographique par maille ?

Q18) Donner la coordinence des atomes de Ru dans cette structure. Justifier la réponse.

Q19) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110).

B. Alliages Ru-Re

■ On s'intéresse maintenant aux alliages du ruthénium (Ru) avec le rhénium (Re).

Le rhénium « Re » cristallise dans un réseau hexagonal compact.

Les caractéristiques physico-chimiques des éléments Ru et Re sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Caractéristique	Ru	Re
Structure cristallographique	-	Hexagonale compacte
Rayon métallique	134 pm	137 pm
Point de fusion	2334°C	3186°C
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,2	1,9
$\Delta_{fus} H_m^\ominus / kJ.mol^{-1}$	24,0	32,2

Q20) Les alliages Ru-Re sont-ils d'insertion ou de substitution ? Justifier la réponse.

Q21) Dessiner une allure pour le diagramme liquide-solide du binaire Ru-Re sous la pression $p = 1\text{bar}$. Préciser les valeurs des points particuliers et les phases présentes dans les différentes parties du diagramme $\theta(^{\circ}\text{C}) = f(x_{\text{Re}})$.

■ Nous supposons pour la suite du problème que tous les mélanges sont idéaux.

Nous portons 10 mol de l'alliage de fraction molaire en Ru ($x_{\text{Ru}}^{sd} = 0,50$) à **2757°C**. Nous obtenons alors deux phases en équilibre : une phase liquide et une phase solide.

Nous souhaitons déterminer la fraction molaire de Ru de chacune des deux phases, puis déduire la quantité de matière de chacune d'elles à cette même température.

- Donner les expressions des potentiels chimiques d'un constituant « i » dans le mélange binaire, sachant que ces propriétés sont rapportées à l'état standard et qu'on néglige le terme en $V_{m,i}^{*,cd}$.

Q22) Dans la phase liquide.

Q23) Dans la phase solide.

Q24) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de « i » à l'équilibre ?

Q25) Montrer que le logarithme népérien du rapport $\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}$ des fractions molaires de « i » dans les phases liquide et solide s'écrit en fonction de l'enthalpie libre molaire standard de fusion de « i »

sous la forme : $Ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = -\frac{\Delta_{fus}G_m^\ominus(i)}{R \times T}$

BIB-IPETS

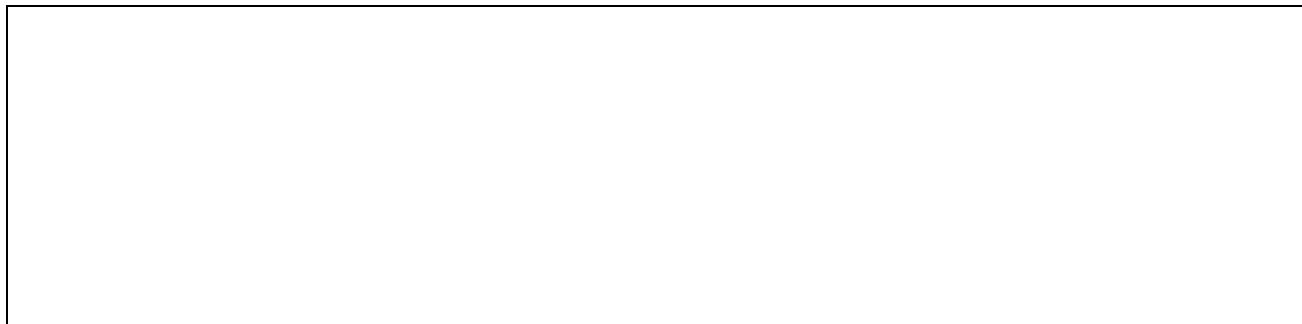
Q26) Donner l'expression de la loi de Van't Hoff appliquée à l'équilibre $i(sd) = i(liq)$.

Q27) Montrer que l'expression du logarithme népérien du rapport $\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}$ des fractions molaires de « i » dans les phases liquide et solide s'écrit en fonction de l'enthalpie molaire standard de fusion de « i » sous la forme :

$$\ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(i)} - \frac{1}{T} \right)$$

Q28) En se basant sur les questions précédentes, déterminer les valeurs de la fraction molaire de Ru pour chacune des deux phases en équilibre à 2757°C. (**Donner les résultats à trois chiffres après la virgule**).

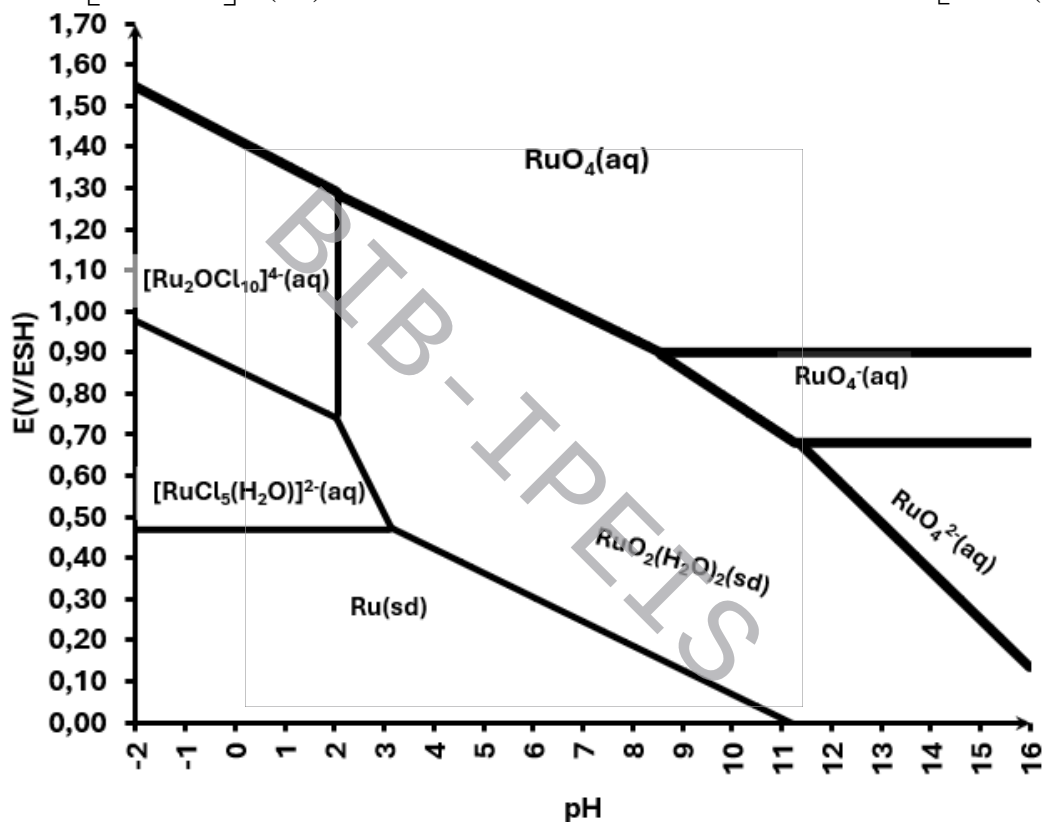
Q29) Calculer la quantité de matière de chacune des phases liquide et solide obtenues à 2757°C.



Problème 3 : diagramme de Pourbaix-cinétique chimique

■ Le diagramme potentiel-pH du ruthénium en milieu chlorure fait intervenir les entités suivantes :

$Ru(s)$, $RuO_4(aq)$, $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}(aq)$, $RuO_2(H_2O)_2(s)$, $RuO_4^-(aq)$, $RuO_4^{2-}(aq)$ et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}(aq)$.

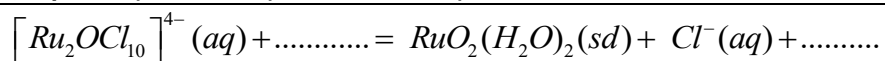


Ce diagramme a été tracé à 298K, pour une concentration de tracé égale 0,1 mol.L⁻¹.

Q30) Donner le nombre d'oxydation de l'élément Ru dans les entités suivantes :

Entité	Nombre d'oxydation
RuO_4	
$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$	
$RuO_2(H_2O)_2$	
$[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$	

Q31) Compléter l'équation chimique de la réaction suivante :



■ Nous souhaitons établir l'expression numérique de la ligne frontière séparant les complexes $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}(aq)$ et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}(aq)$.

Q32) Écrire la demi-équation de réduction de $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}(aq)$.

Q33) Écrire l'équation-bilan **notée (1)** associée au couple $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}(aq) / [RuCl_5(H_2O)]^{2-}(aq)$

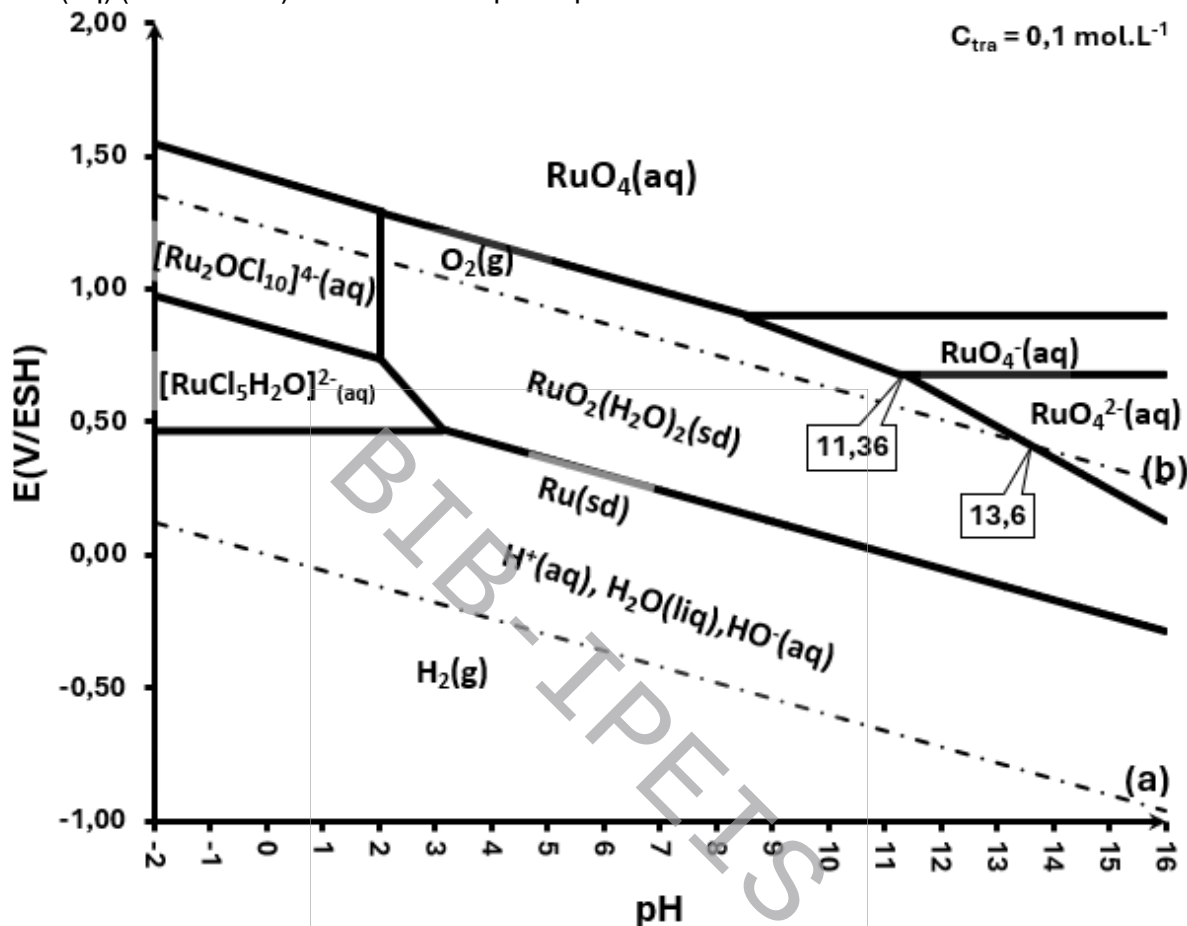
Q34) Rappeler l'expression de l'enthalpie libre de la réaction **(1)** en fonction des concentrations des différents constituants.

Q35) En déduire l'expression numérique de la ligne frontière séparant $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}(aq)$ et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}(aq)$.

Q36) Identifier les entités qui ont subi une dismutation selon le diagramme du ruthénium.

Étude cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction

- On ajoute la soude concentrée dans un bécher contenant initialement une solution aqueuse aérée d'ions $\text{RuO}_4^-(\text{aq})$ ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) de telle sorte que le pH final se stabilise à la valeur 13.



Q37) En se basant sur le diagramme E-pH ci-dessus, écrire l'équation-bilan **notée (A)** de la réaction chimique qui aura lieu.

Q38) Écrire la loi de vitesse correspondante à la réaction chimique décrite dans la question précédente.

- Un chimiste effectue plusieurs séries d'expériences en variant les concentrations de RuO_4^- et de HO^- pour déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport à chacun de ces réactifs. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	Concentration de RuO_4^- ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration de HO^- ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Vitesse v ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,05	0,10	$1,25\times 10^{-3}$
2	0,10	0,10	$5,00\times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$4,00\times 10^{-2}$
4	0,15	0,10	$11,25\times 10^{-3}$

Q39) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à RuO_4^- en comparant les vitesses des expériences 1 et 2, où la concentration de HO^- est constante. Montrer toutes les étapes du raisonnement.

Q40) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à HO^- en comparant les vitesses des expériences 2 et 3, où la concentration de RuO_4^- est constante. Montrer toutes les étapes du raisonnement.

Q41) Donner l'expression puis calculer la constante de vitesse k en utilisant les données de l'expérience 2.

FIN DE L'ÉPREUVE

CONSIGNES

Format et rédaction :

- Cette épreuve est composée de 12 pages.
- Tous les résultats doivent être inscrits dans les espaces réservés à cet effet.

Calculs et matériel autorisé :

- Vous êtes autorisé(e) à utiliser des calculatrices électroniques de poche non programmables.
- Chaque calcul doit être précédé d'une expression littérale.

Communication et restrictions :

- Aucun échange de réponses ou de matériel n'est autorisé entre les candidats.
- Les réponses numériques doivent inclure des unités correctes pour être prises en compte.
- Toutes les réponses doivent être justifiées.

Utilisation de l'espace disponible :

- En cas de besoin, utiliser la page vide à la fin du cahier. Signaler son utilisation dans l'espace réservé à la réponse finale.

Brouillons et corrections :

- Aucun brouillon ne doit être joint à votre copie.
- Si le candidat constate une anomalie dans l'énoncé durant l'épreuve, il est tenu de la noter sur sa copie et de poursuivre sa composition en explicitant les modifications qu'il a été amené à effectuer.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 12 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 12, 2 sur 12, ..., 12 sur 12.

Concours Physique et Chimie

Chimie inorganique

Recommandations, notations et données numériques

- États des constituants physicochimiques : (sd) solide ; (liq) liquide ; (g) gazeux.
- Lorsque aucune mention n'est spécifiée, les ions sont supposés implicitement en solution aqueuse.
- Les mélanges liquides ou solides sont supposés idéaux.
- Les enthalpies de changements d'état sont supposées indépendantes de la température.
- Dans un souci d'allègement, on utilisera la notation H^+ de préférence à la notation H_3O^+ .

Notations :

- L'exposant $\ominus$, signifie « standard ».
- L'exposant cd, signifie « condensé ».
- ESH : électrode standard à hydrogène.
- x_i^φ : la fraction molaire de « i » dans la phase φ .
- μ_i^φ : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase φ .

Constantes physiques :

- Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$.
- Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.
- Constante de Faraday : $F = 96485 \text{ C.mol}^{-1}$.
- Pression standard : $p^\ominus = 1 \text{ bar}$.
- Concentration standard : $C^\ominus = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

Données numériques :

- Numéros atomiques (Z) : $H = 1$; $O = 8$.
- Électronégativités (échelle de Pauling) : $Ru = 2,2$; $O = 3,44$; $H = 2,20$.

À 298 K,

- La constante de Nernst : $(R \times T / F) \times \ln(10) = 0,059 \text{ V}$
- Potentiel redox standard à $pH = 0$: $E^\ominus \left([Ru_2OCl_{10}]^{4-} (aq) / [RuCl_5(H_2O)]^{2-} (aq) \right) = 0,83 \text{ V / ESH}$

Le ruthénium (symbole Ru) est un métal précieux de couleur blanc argenté découvert en 1808. Son nom vient du latin « Ruthenia » qui signifie « Russie ». Grâce à ses propriétés uniques, il est utilisé dans divers domaines comme la catalyse ou l'électronique.

Le ruthénium de configuration électronique fondamentale $[_{36}\text{Kr}]5s^1 4d^7$ et de masse molaire atomique moyenne de $101,07 \text{ g.mol}^{-1}$, présente des propriétés chimiques et physiques uniques.

Problème 1 : atomistique-liaison chimique

A. Étude structurale

Q1) Identifier la position (ligne, colonne) du ruthénium dans le tableau périodique. Dédurre cette position à partir de sa configuration électronique et justifier.

Le ruthénium appartient à la 5^e période et au groupe 8 du tableau périodique. Cela se déduit de sa configuration électronique $[_{36}\text{Kr}]5s^14d^7$.

Le nombre d'électrons de valence $N_v = 8 \rightarrow 8^{\text{ème}}$ colonne.

Le plus grand $n = 5 \rightarrow 5^{\text{ème}}$ ligne.

Q2) Associer le ruthénium à un bloc et une famille dans la classification périodique. Illustrer la réponse avec des arguments électroniques.

Le ruthénium est un élément du bloc d en raison de ses électrons de valence d. Il appartient à la famille des métaux de transition du groupe 8 car il présente une sous couche électronique « d » incomplète.

Q3) Déterminer si l'atome de ruthénium est paramagnétique ou diamagnétique. Représenter les cases quantiques associées à la couche de valence.

Ru (Z=44)



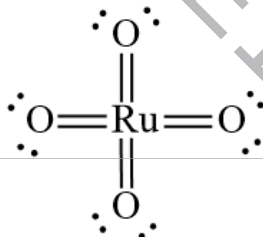
Le ruthénium est paramagnétique en raison de la présence d'électrons non appariés dans les orbitales 4d et 5s.

En présence du dioxygène, le ruthénium se transforme en tétroxyde de ruthénium RuO_4 .

Q4) Analyser la nature de la liaison entre le ruthénium et l'oxygène en termes de caractère ionique et covalent.

Les liaisons dans RuO_4 ont une nature covalente polaire (à caractère ionique), car la différence d'électronégativité entre le ruthénium et l'oxygène $\Delta\chi = 3,44 - 2,20 = 1,24$. Les électrons de liaison seront légèrement attirés par l'oxygène.

Q5) Donner une structure de Lewis de la molécule RuO_4 .



Q6) Préciser la notation (la formule) de Gillespie et la figure de répulsion.

Notation de Gillespie : AX_4

Figure de répulsion : Tétraèdre

Q7) Donner une représentation spatiale de cette molécule.



À l'état solide, RuO_4 est un cristal de couleur jaune, qui présente un faible point de fusion ; ne conduit pas le courant électrique (isolant), il est peu soluble dans les solvants polaires. Par contre il est très soluble dans les solvants apolaires tel que : le tétrachlorométhane « CCl_4 ».

Q8) À quelle catégorie de solide cristallin appartient RuO_4 ?

RuO_4 appartient à la catégorie des solides moléculaires en raison de son faible point de fusion et par le fait qu'il est un isolant et sa faible solubilité dans les solvants polaires.

Q9) Identifier le(s) type(s) de forces qui assurent la cohésion du cristal RuO_4 . Justifier la réponse.

RuO_4 est un cristal moléculaire apolaire → Forces de dispersions de London.

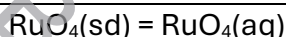
B. Mise en solution du tétroxyde de ruthénium dans l'eau

Q10) Décrire les étapes de la dissolution de 10 g de RuO_4 dans 500 mL d'eau. Expliquer ce qui se passe au niveau moléculaire.

$\text{RuO}_4(\text{sd})$ est sous forme moléculaire (neutre), la mise en solution se déroule en deux étapes seulement :

- **La solvation** : le soluté RuO_4 s'entoure de molécules d'eau.
- **La dispersion** : Le mouvement permanent des molécules de solvant dû à l'agitation thermique permet ensuite aux molécules solvatées de se disperser dans l'ensemble de la solution.

Q11) Écrire l'équation chimique de la dissolution de $\text{RuO}_4(\text{sd})$.



Le tétroxyde de ruthénium reste sous forme moléculaire en solution.

Q12) Classer l'eau et le cyclohexane selon leur caractère polaire ou apolaire. Justifier la réponse avec leurs structures moléculaires.

- L'eau est polaire en raison de sa géométrie coudée et des dipôles associés aux liaisons O-H.
- Le cyclohexane, molécule symétrique, est apolaire.

Q13) Comparer qualitativement la solubilité de $\text{RuO}_4(\text{sd})$ dans l'eau et dans le cyclohexane. Expliquer les différences observées en fonction des interactions soluté-solvant.

RuO_4 est plus soluble dans le cyclohexane en raison de la compatibilité des interactions cyclohexane- RuO_4 (solvant apolaire- soluté apolaire), contrairement aux interactions eau- RuO_4 (solvant polaire- soluté apolaire).

Problème 2 : cristallographie-diagramme liquide-solide

A. Étude de la structure cristalline du ruthénium

■ La maille cristalline du ruthénium est construite par empilement de plans compacts, sa masse volumique expérimentale est de $12,46 \text{ g.cm}^{-3}$ et le volume de la maille est de $2,695 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$.

Q14) Déterminer la structure cristalline du ruthénium.

La masse volumique s'écrit :

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Ru}) \times M_{\text{Ru}}}{N_A \times V_{\text{maille}}}$$

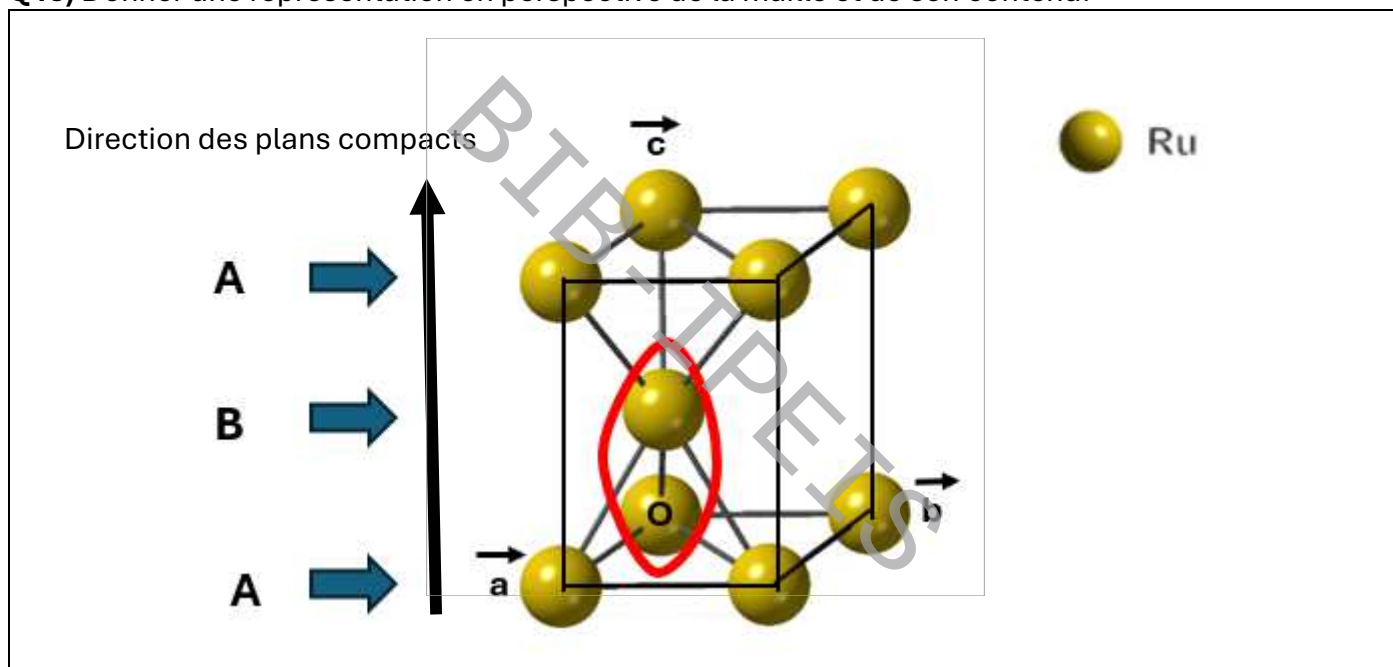
$$n_{\text{atom}}(\text{Ru}) = \frac{\rho \times N_A \times V_{\text{maille}}}{M_{\text{Ru}}}$$

Application numérique :

$$n_{\text{atom}}(\text{Ru}) = \frac{12,46 \times 6,02 \times 10^{23} \times 2,695 \times 10^{-23}}{101,07} = 2$$

Le réseau est hexagonal compact

Q15) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



Q16) Montrer sur la figure de la question précédente la direction des plans compacts et le motif cristallographique.

Q17) Quel est le nombre de motifs cristallographique par maille ?

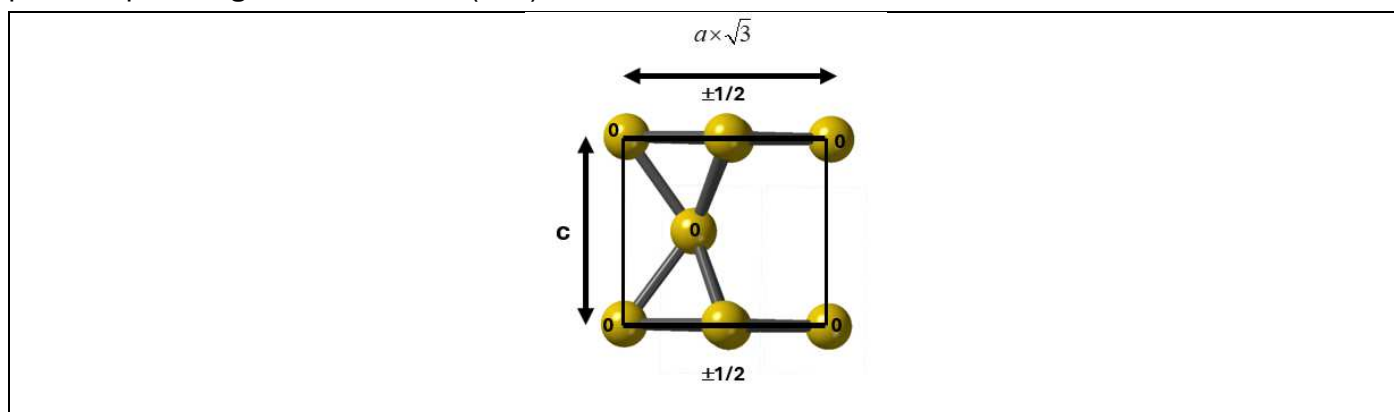
Le motif cristallographique est Ru_2

Le nombre de motifs cristallographique = 1

Q18) Donner la coordinence des atomes de Ru dans cette structure. Justifier la réponse.

La coordinence de Ru = 12 (empilements de plans compacts : chaque atome de Ru est entouré par six voisins dans le même plan et il est posé sur trois atome au-dessous et trois atome au-dessus).

Q19) Représenter la projection cotée de la maille et de son contenu sur le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110).



B. Alliages Ru-Re

On s'intéresse maintenant aux alliages du ruthénium (Ru) avec le rhénium (Re).

Le rhénium « Re » cristallise dans un réseau hexagonal compact.

Les caractéristiques physico-chimiques des éléments Ru et Re sont regroupées dans le tableau ci-dessous :

Caractéristique	Ru	Re
Structure cristallographique	-	Hexagonale compacte
Rayon métallique	134 pm	137 pm
Point de fusion	2334°C	3186°C
Électronégativité (échelle de Pauling)	2,2	1,9
$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	24,0	32,2

Q20) Déterminer si les alliages Ru-Re sont des alliages d'insertion ou de substitution en justifiant la réponse.

Les alliages Ru-Re sont de substitution.

- Les deux éléments ont des tailles voisines
- Ils ont la même structure cristallographique (h.c.).
- Ils ont des électronégativités voisine

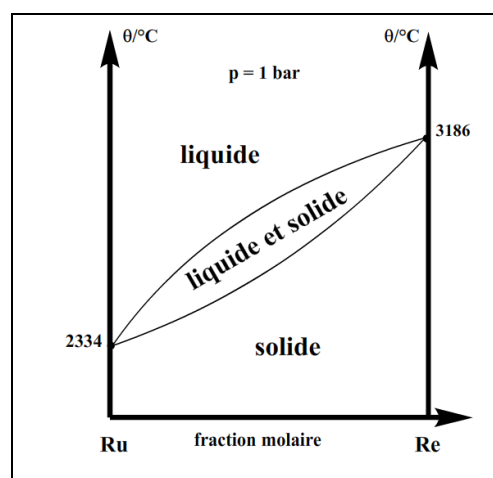
Ils froment une série continue d'alliages, sur tout l'intervalle de compositions.

Q21) Dessiner une allure pour le diagramme liquide-solide du binaire Ru-Re sous la pression $p = 1 \text{ bar}$. Préciser les valeurs des points particuliers et les phases présentes dans les différentes parties du diagramme $\theta(^{\circ}\text{C}) = f(x_{\text{Re}})$.

Nous supposons pour la suite du problème que tous les mélanges sont idéaux.

Nous portons 10 mol de l'alliage de fraction molaire en Ru ($x_{\text{Ru}}^{\text{sd}} = 0,50$) à **2757°C**. Nous obtenons alors deux phases en équilibre : une phase liquide et une phase solide.

Nous souhaitons déterminer la fraction molaire de Ru de chacune des deux phases, puis déduire la quantité de matière de chacune d'elles à cette même température.



- Donner les expressions des potentiels chimiques d'un constituant « i » dans le mélange binaire, sachant que ces propriétés sont rapportées à l'état standard et qu'on néglige le terme en $V_{m,i}^{*,cd}$.

Q22) Dans la phase liquide.

$$\mu_i^{liq} \approx \mu_i^{\ominus, liq}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{liq})$$

Q23) Dans la phase solide.

$$\mu_i^{sd} \approx \mu_i^{\ominus, sd}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{sd})$$

Q24) Quelle relation doit vérifier les potentiels chimiques de « i » à l'équilibre ?

$$\text{Pour chaque constituant « i » : } \mu_i^{liq} = \mu_i^{sd}$$

Q25) Montrer que le logarithme népérien du rapport $\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}$ des fractions molaires de « i » dans les phases liquide et solide s'écrit en fonction de l'enthalpie libre molaire standard de fusion de « i »

$$\text{sous la forme : } \ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = -\frac{\Delta_{fus} G_m^{\ominus}(i)}{R \times T}$$

$$\mu_i^{\ominus, liq}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{liq}) = \mu_i^{\ominus, sd}(T) + R \times T \times \ln(x_i^{sd})$$

$$R \times T \times \ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = \mu_i^{\ominus, sd}(T) - \mu_i^{\ominus, liq}(T)$$

$$\ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = \frac{\mu_i^{\ominus, sd}(T) - \mu_i^{\ominus, liq}(T)}{R \times T}$$

$$\mu_i^{\ominus, sd}(T) = H_{m,i}^{\ominus, sd} - T \times S_{m,i}^{\ominus, sd}$$

$$\mu_i^{\ominus, liq}(T) = H_{m,i}^{\ominus, liq} - T \times S_{m,i}^{\ominus, liq}$$

$$\ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = \frac{(H_{m,i}^{\ominus, sd} - T \times S_{m,i}^{\ominus, sd}) - (H_{m,i}^{\ominus, liq} - T \times S_{m,i}^{\ominus, liq})}{R \times T}$$

$$\ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = \frac{(H_{m,i}^{\ominus, sd} - H_{m,i}^{\ominus, liq}) - T(S_{m,i}^{\ominus, sd} - S_{m,i}^{\ominus, liq})}{R \times T}$$

$$= -\frac{\Delta_{fus} H_m^{\ominus}(i) - T \times \Delta_{fus} S_m^{\ominus}(i)}{R \times T}$$

Ou bien

$$\Delta_r G_m^{\ominus} = \sum_i \nu_i \times \mu_i^{\ominus}$$

$$\Delta_{fus} G_m^{\ominus}(i) = \mu_i^{\ominus, liq} - \mu_i^{\ominus, sd}$$

$$\ln\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}\right) = -\frac{\Delta_{fus} G_m^{\ominus}(i)}{R \times T}$$

Q26) Donner l'expression de la loi de Van't Hoff appliquée à l'équilibre $i(sd) = i(liq)$.

$$\frac{d \ln(K^{\ominus})}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m^{\ominus}(i)}{R \times T^2}$$

Q27) Montrer que l'expression du logarithme népérien du rapport $\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}}$ des fractions molaires de « i » dans les phases liquide et solide s'écrit en fonction de l'enthalpie molaire standard de fusion de « i » sous la forme :

$$\ln \left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(i)} - \frac{1}{T} \right)$$

$$i_{(sd)} = i_{(liq)} \quad \text{À l'équilibre, } K^\ominus = \left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right)_{eq}$$

De la question Q26) $\rightarrow \frac{d \ln \left(\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right)_{eq} \right)}{dT} = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R \times T^2}$

$$\int_{\ln(1)}^{\ln \left(\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right)_{eq} \right)} d \ln \left(\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right)_{eq} \right) = \int_{T_{fus}^\ominus(i)}^T \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

$$\ln \left(\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right)_{eq} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R} \times \int_{T_{fus}^\ominus(i)}^T \left(\frac{dT}{T^2} \right)$$

$$\ln \left(\left(\frac{x_i^{liq}}{x_i^{sd}} \right)_{eq} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(i)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(i)} - \frac{1}{T} \right)$$

Q28) En se basant sur les questions précédentes, déterminer les valeurs de la fraction molaire de Ru pour chacune des deux phases en équilibre à 2757°C. (**Donner les résultats à trois chiffres après la virgule**).

De la question précédente $\rightarrow$

$$\ln \left(\left(\frac{x_{Ru}^{liq}}{x_{Ru}^{sd}} \right)_{eq} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Ru)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(Ru)} - \frac{1}{T} \right) \text{ et}$$

$$\ln \left(\left(\frac{x_{Re}^{liq}}{x_{Re}^{sd}} \right)_{eq} \right) = \frac{\Delta_{fus} H_m^\ominus(Re)}{R} \times \left(\frac{1}{T_{fus}^\ominus(Re)} - \frac{1}{T} \right)$$

Application numérique :

$$\ln \left(\left(\frac{x_{Ru}^{liq}}{x_{Ru}^{sd}} \right)_{eq} \right) = \frac{24}{8,314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{2607} - \frac{1}{3030} \right) = 0,155$$

$$\ln \left(\left(\frac{x_{Re}^{liq}}{x_{Re}^{sd}} \right)_{eq} \right) = \frac{32,2}{8,314 \times 10^{-3}} \times \left(\frac{1}{3459} - \frac{1}{3030} \right) = -0,159$$

$$\begin{cases} \left(\frac{x_{Ru}^{liq}}{x_{Ru}^{sd}} \right) = 1,167 \\ \left(\frac{x_{Re}^{liq}}{x_{Re}^{sd}} \right) = 0,853 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} \left(\frac{x_{Ru}^{liq}}{x_{Ru}^{sd}} \right) = 1,167 \\ \left(\frac{1-x_{Ru}^{liq}}{1-x_{Ru}^{sd}} \right) = 0,853 \end{cases} \rightarrow \begin{cases} x_{Ru}^{liq} = 1,167 \times x_{Ru}^{sd} \\ (1-x_{Ru}^{liq}) = 0,853 \times (1-x_{Ru}^{sd}) \end{cases}$$

La résolution de ce système d'équation donne : $x_{Ru}^{sd} = 0,468$ et $x_{Ru}^{liq} = 0,546$

Q29) Calculer la quantité de matière de chacune des phases liquide et solide obtenues à 2757°C.

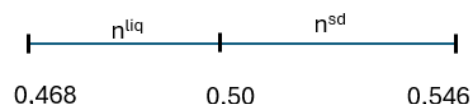
En appliquant la règle des segments inverses :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{n^{sd}}{n^{liq}} = \frac{0,546 - 0,500}{0,500 - 0,468} = 1,438 \\ n^{sd} + n^{liq} = 10 \text{ mol} \end{array} \right.$$

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

$$\left\{ \begin{array}{l} n^{sd} = 1,438 \times n^{liq} \\ n^{sd} + n^{liq} = 10 \text{ mol} \end{array} \right. \rightarrow n^{liq} = \frac{10}{2,438} = 6,95 \text{ mol et}$$

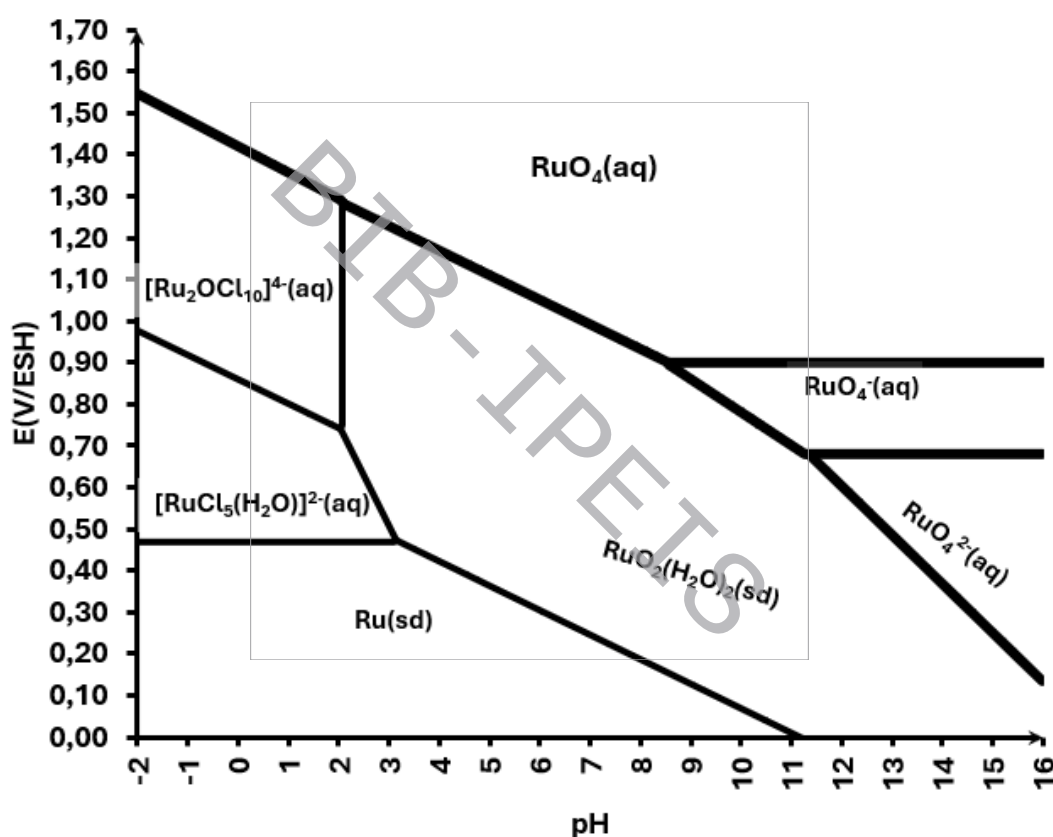
$$n^{sd} = 10 - 6,95 = 3,05 \text{ mol}$$



Problème 3 : diagramme de Pourbaix-cinétique chimique

Le diagramme potentiel-pH du ruthénium en milieu chlorure fait intervenir les entités suivantes :

$Ru(s)$, $RuO_4(aq)$, $[Ru_2OCl_{10}]^{4-}(aq)$, $RuO_2(H_2O)_2(s)$, $RuO_4^-(aq)$, $RuO_4^{2-}(aq)$ et $[RuCl_5(H_2O)]^{2-}(aq)$.

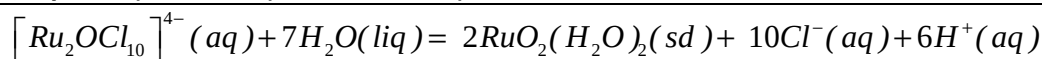


Ce diagramme a été tracé à 298K, pour une concentration de tracé égale 0,1 mol.L⁻¹.

Q30) Donner le nombre d'oxydation de l'élément Ru dans les entités suivantes :

Entité	Nombre d'oxydation
RuO_4	VIII
$[Ru_2OCl_{10}]^{4-}$	IV
$RuO_2(H_2O)_2$	IV
$[RuCl_5(H_2O)]^{2-}$	III

Q31) Compléter l'équation chimique de la réaction suivante :

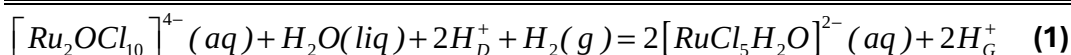
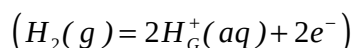
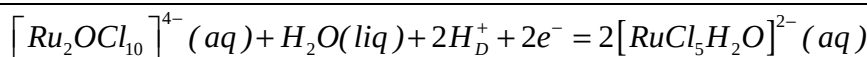


■ Nous souhaitons établir l'expression numérique de la ligne frontière séparant les complexes $\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} (aq)$ et $\left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} (aq)$.

Q32) Écrire la demi-équation de réduction de $\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} (aq)$.



Q33) Écrire l'équation-bilan **notée (1)** associée au couple $\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} (aq) / \left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} (aq)$



Q34) Rappeler l'expression de l'enthalpie libre de la réaction **(1)** en fonction des concentrations des différents constituants.

$$\Delta_r G = \Delta_r G^{\ominus} + R \times T \times \ln \left(\frac{\left[\left[RuCl_5H_2O \right]^{2-} \right]^2}{\left[H^{+} \right]^2 \times \left[\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} \right]} \right)$$

Q35) En déduire l'expression numérique de la ligne frontière séparant $\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} (aq)$ et $\left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} (aq)$.

$$-2 \times F \times E = -2 \times F \times E^{\ominus} + R \times T \times \ln \left(\frac{\left[\left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} \right]^2}{\left[H^{+} \right]^2 \times \left[\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} \right]} \right)$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{R \times T}{2 \times F} \times \ln \left(\frac{\left[\left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} \right]^2}{\left[H^{+} \right]^2 \times \left[\left[Ru_2OCl_{10} \right]^{4-} \right]} \right)$$

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{tra} = 2 \times \left[Ru_2OCl_{10}^{4-} \right] + \left[\left[RuCl_5(H_2O) \right]^{2-} \right] \\ \left[\frac{\left[RuCl_5H_2O^{2-} \right]}{2} \right] = \left[Ru_2OCl_{10}^{4-} \right] = \frac{C_{tra}}{4} \end{array} \right.$$

$$\left[\frac{\left[RuCl_5H_2O^{2-} \right]}{2} \right] = \left[Ru_2OCl_{10}^{4-} \right] = \frac{C_{tra}}{4}$$

$$E = E^{\ominus} - \frac{0,059}{2} \times \log_{10} \left(\frac{\left(\frac{C_{tra}}{2} \right)^2}{\left[H^{+} \right]^2 \times \left(\frac{C_{tra}}{4} \right)} \right) \rightarrow E = E^{\ominus} - \frac{0,059}{2} \times \log_{10} (C_{tra}) - 0,059 \times pH$$

Application numérique : $E = 0,83 + 0,0295 - 0,059 \times pH$

$$E = 0,86 - 0,059 \times pH$$

Q36) Identifier les entités qui ont subi une dismutation selon le diagramme du ruthénium.

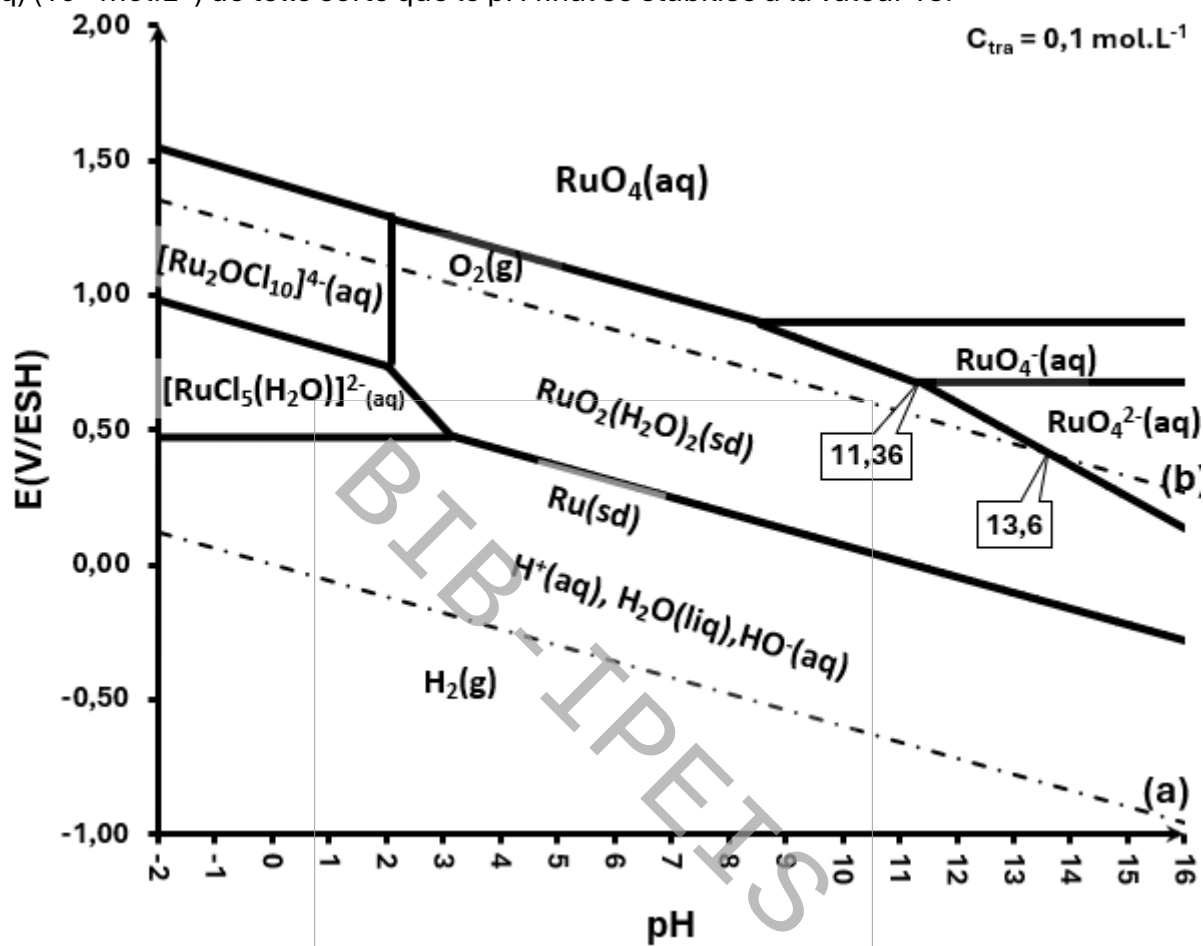
$[RuCl_5H_2O]^{2-}(aq)$ se dismute avec apparition d'un nouvel couple $RuO_2(H_2O)_2(sd)/Ru(sd)$

$RuO_4^-(aq)$ se dismute avec apparition d'un nouvel couple $RuO_4(aq)/RuO_2(H_2O)_2(sd)$

$RuO_4^{2-}(aq)$ se dismute avec apparition d'un nouvel couple $RuO_4^-(aq)/RuO_2(H_2O)_2(sd)$

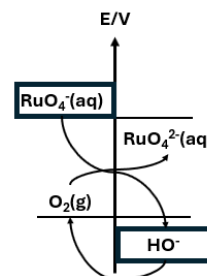
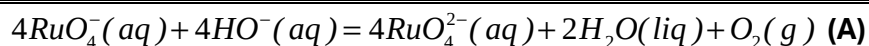
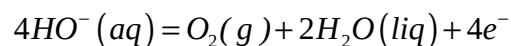
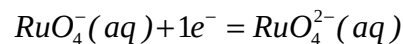
Étude cinétique d'une réaction d'oxydo-réduction

On ajoute la soude concentrée dans un bécher contenant initialement une solution aqueuse d'ions $RuO_4^-(aq)$ ($10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$) de telle sorte que le pH final se stabilise à la valeur 13.



Q37) En se basant sur le diagramme E-pH ci-dessus, écrire l'équation-bilan **notée (A)** de la réaction chimique qui aura lieu.

D'après le diagramme à pH = 13, milieu basique :



Q38) Écrire la loi de vitesse correspondante à la réaction chimique décrite dans la question précédente.

$$v = k \times [RuO_4^-]^m \times [HO^-]^n$$

■ Un chimiste effectue plusieurs séries d'expériences en variant les concentrations de RuO_4^- et de HO^- pour déterminer les ordres partiels de la réaction par rapport à chacun de ces réactifs. Les résultats obtenus sont récapitulés dans le tableau ci-dessous :

Expérience	Concentration de RuO_4^- ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Concentration de HO^- ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$)	Vitesse v ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)
1	0,05	0,10	$1,25 \times 10^{-3}$
2	0,10	0,10	$5,00 \times 10^{-3}$
3	0,10	0,20	$4,00 \times 10^{-2}$
4	0,15	0,10	$11,25 \times 10^{-3}$

Q39) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à RuO_4^- en comparant les vitesses des expériences 1 et 2, où la concentration de HO^- est constante. Montrer toutes les étapes du raisonnement.

Comparer les vitesses des expériences 1 et 2, où seule la concentration de RuO_4^- varie, permet de déterminer l'ordre partiel m par rapport à RuO_4^- .

$$v_1 = k \times (0,05)^m \times (10^{-1})^m$$

$$\begin{array}{ccc} \times 4 \downarrow & \times 2 \downarrow & \text{Cte} \downarrow \\ v_2 = k \times (10^{-1})^m \times (10^{-1})^m \end{array}$$

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{(0,05)^m}{(0,10)^m} = \left(\frac{1}{2}\right)^m = \frac{1,25}{5} = 0,25 \Rightarrow m = 2$$

Si la concentration de RuO_4^- est doublée, la vitesse est multipliée par $2^2=4$.

Q40) Déterminer l'ordre partiel de la réaction par rapport à HO^- en comparant les vitesses des expériences 2 et 3, où la concentration de RuO_4^- est constante. Montrer toutes les étapes du raisonnement.

$$v_2 = k \times (0,1)^m \times (0,1)^n$$

$$\begin{array}{ccc} \text{Cte} \downarrow & \times 2 \downarrow & \\ v_3 = k \times (0,1)^m \times (0,2)^n \end{array}$$

$$\frac{v_2}{v_3} = \frac{(0,10)^n}{(0,20)^n} = \left(\frac{1}{2}\right)^n = \frac{5,00 \times 10^{-3}}{4,00 \times 10^{-2}} = 0,125 \Rightarrow n = 3$$

Si la concentration de HO^- est doublée, la vitesse est multipliée par $2^3=8$.

Q41) Donner l'expression puis calculer la constante de vitesse k en utilisant les données de l'expérience 2.

$$v_2 = k \times [\text{RuO}_4^-]^2 \times [\text{HO}^-]^3$$

$$k = \frac{v_2}{[\text{RuO}_4^-]^2 \times [\text{HO}^-]^3}$$

Application numérique :

$$k = \frac{5,00 \times 10^{-3}}{(0,1)^2 \times (0,1)^3} = 500 \text{ L}^4 \cdot \text{mol}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$$

FIN DE L'ÉPREUVE

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Cette épreuve comporte 13 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.
- Dans tout le sujet, à chaque fois qu'il est demandé la structure de Cram d'une substance, seuls les centres asymétriques seront représentés selon Cram.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 13 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 13, 2 sur 13,, 13 sur 13.

Concours Physique-Chimie

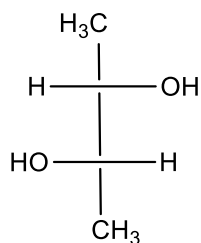
Chimie organique

Notations et données numériques

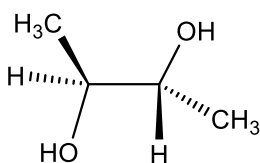
Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Cl = 17, Br = 35.

Problème 1

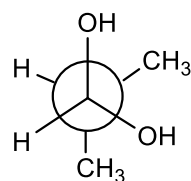
On considère les trois structures suivantes :



A



B



C

Q1- La molécule **B**, a-t-elle un pouvoir rotatoire ? Expliquer.

Empty box for the answer to Q1.

Q2- Donner la représentation de Cram de la molécule **C**.

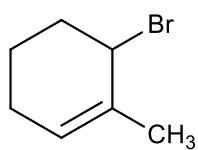
Q3- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **A**.

Q4- Donner la projection de Newman du conformère majoritaire de **A**.

Q5- Déterminer les relations entre **A** et **B**, puis entre **B** et **C**.

Problème 2

On considère la structure **A** suivante :



A

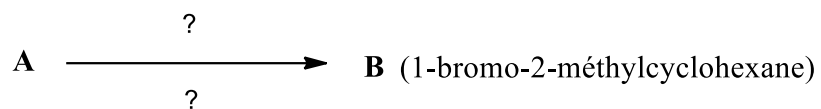
Q6- **A** Possède-t-elle une activité optique ? Justifier.

Area for answer to Q6.

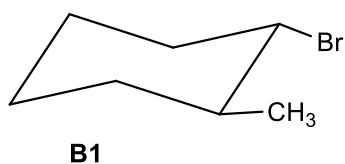
Q7- Donner les représentations de Cram des stéréoisomères de **A**.

Area for answer to Q7.

Q8- Compléter la réaction suivante permettant le passage de **A** vers **B**



On considère l'un des stéréoisomères de **B**, noté **B1** et ayant la structure suivante :



Q9- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **B1**.

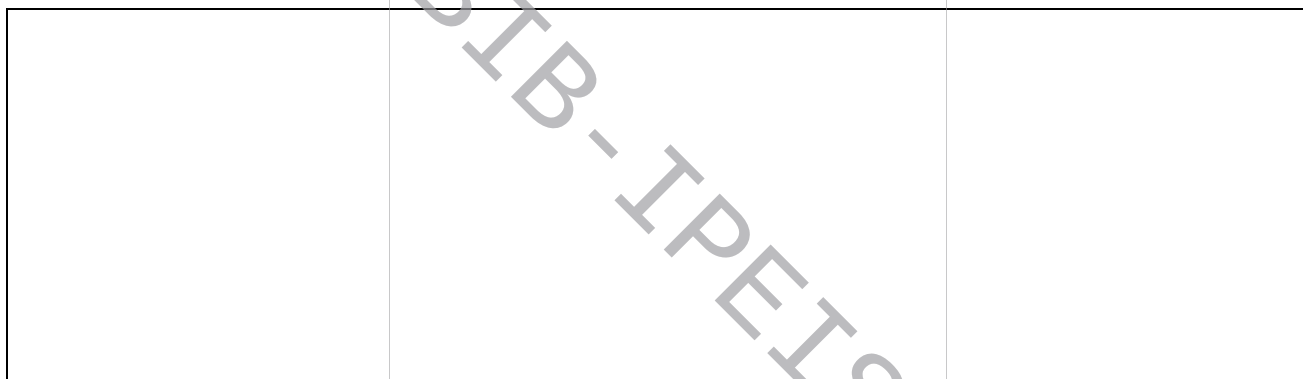
Q10- Indiquer la configuration géométrique (cis ou trans) de **B1**.

Q11- Représenter l'équilibre conformationnel de **B1** et en déduire, en justifiant la réponse, le conformère le plus stable.

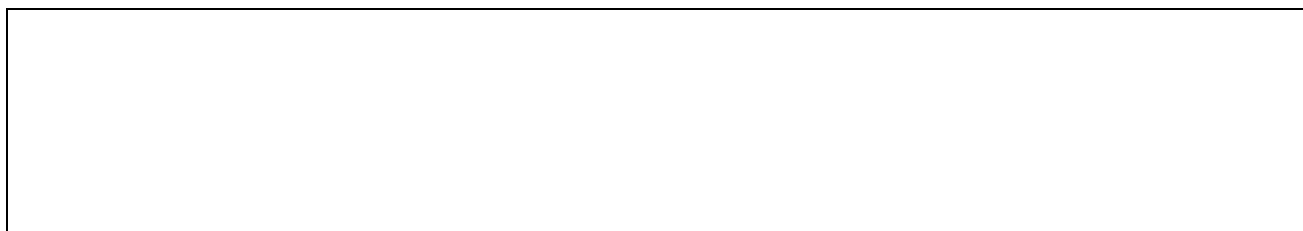


Le traitement de **B1** par le cyanure de potassium KCN, dans un solvant approprié, conduit à un nitrile unique **C1** ayant une configuration géométrique « Cis ».

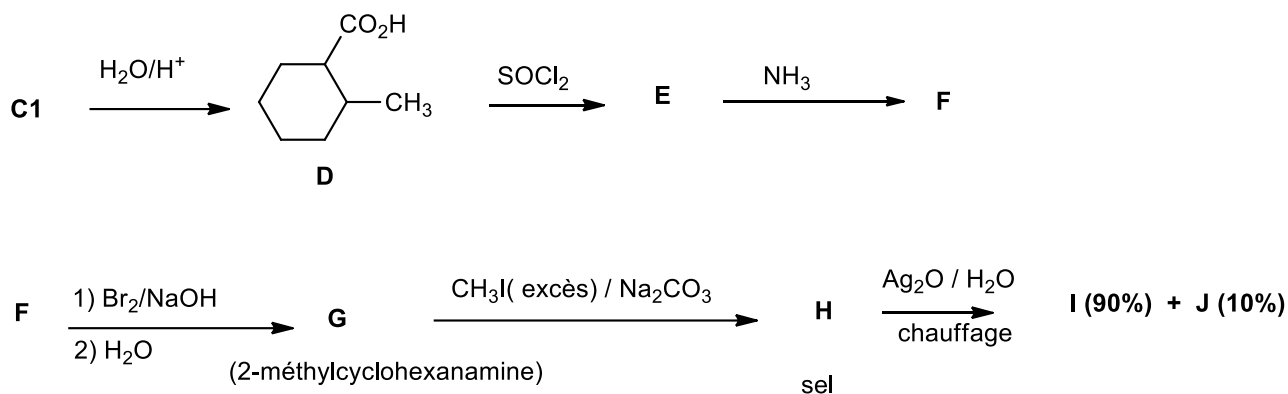
Q12- Donner la représentation chaise de **C1**.



Q13- Quel est le mécanisme réactionnel dans ce cas (juste le nommer) ? Justifier.



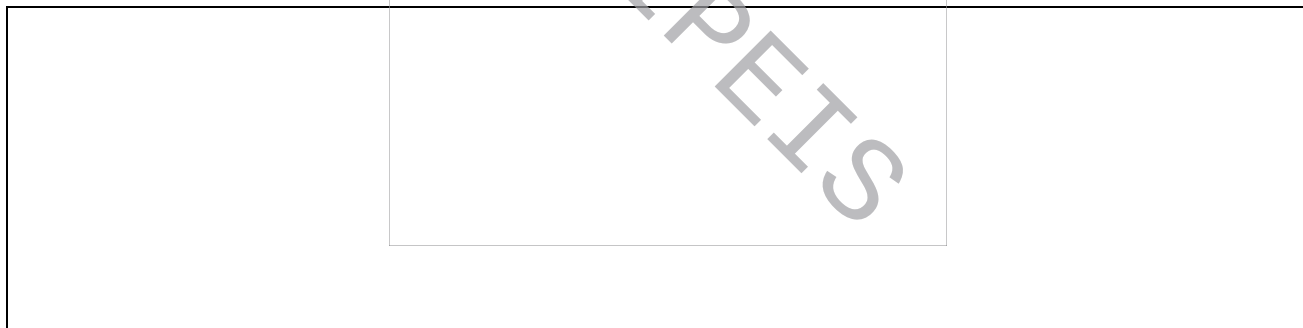
On réalise sur **C1**, la suite réactionnelle suivante :



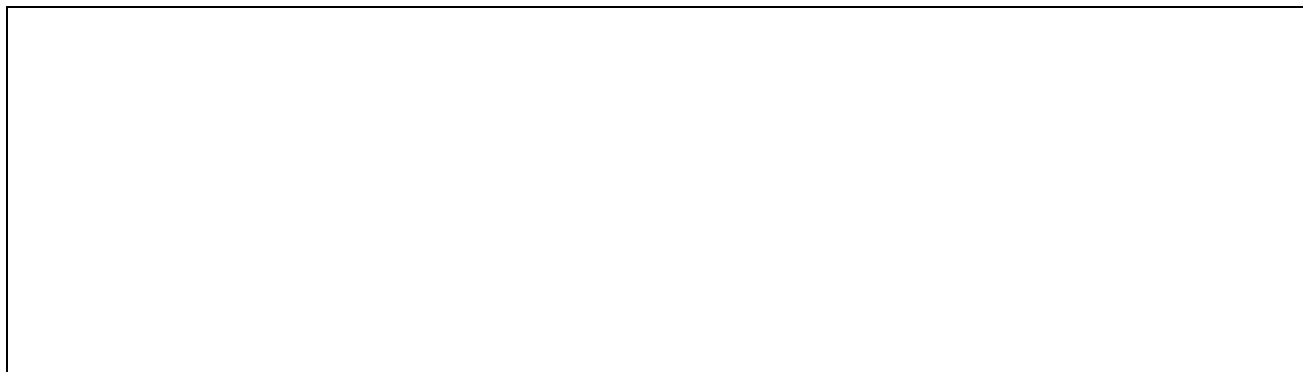
Q14- Déterminer la structure plane de **E**.



Q15- Déterminer les formules planes des produits **F**, **G** et **H**.

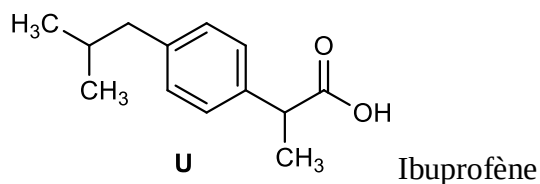


Q16- Donner les structures planes de **I** et **J** et expliquer les pourcentages obtenus.



Problème 3

Synthèse et réactivité d'un anti-inflammatoire : l'ibuprofène



L'ibuprofène, est l'un des anti-inflammatoires les plus utilisés actuellement. Il est synthétisé selon plusieurs méthodes.

Nous présentons dans ce problème, une méthode tout à fait originale de sa synthèse ainsi qu'un aspect restreint de sa réactivité.

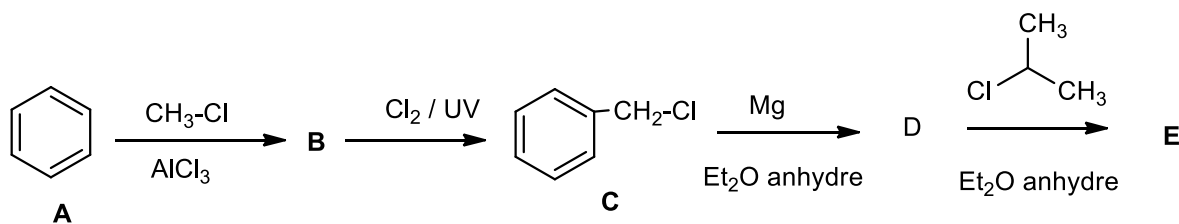
Q17- Sachant que seul l'énantiomère **U1** ayant une configuration « S » a une activité thérapeutique importante, donner sa représentation de Cram et justifier la configuration absolue de son carbone asymétrique.



Synthèse de l'ibuprofène :

1^{ère} partie

On considère la suite réactionnelle suivante :



Q18- Donner la définition d'une substance aromatique.

.

Q19- Quel est le mécanisme qui correspond au passage de **A** vers **B** ?

Q20- Déterminer la structure de **B** à partir du mécanisme de la réaction.

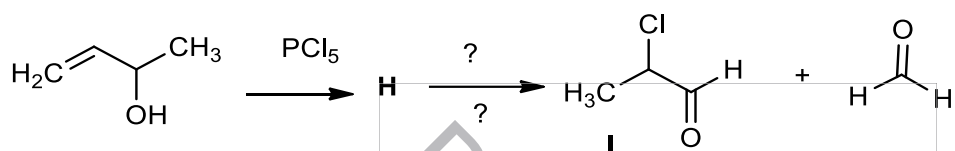
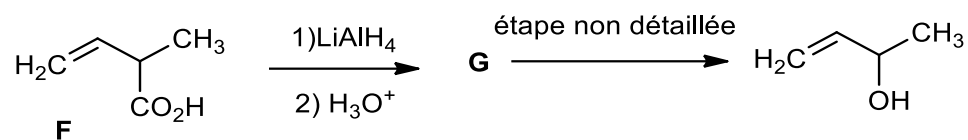
BIB-IPETS

Q21- Donner les structures des composés **D** et **E**.

Q22- Les étapes de **C** vers **D** et de **D** vers **E**, se déroulent en milieu anhydre. Expliquer pourquoi.

2^{ème} partie

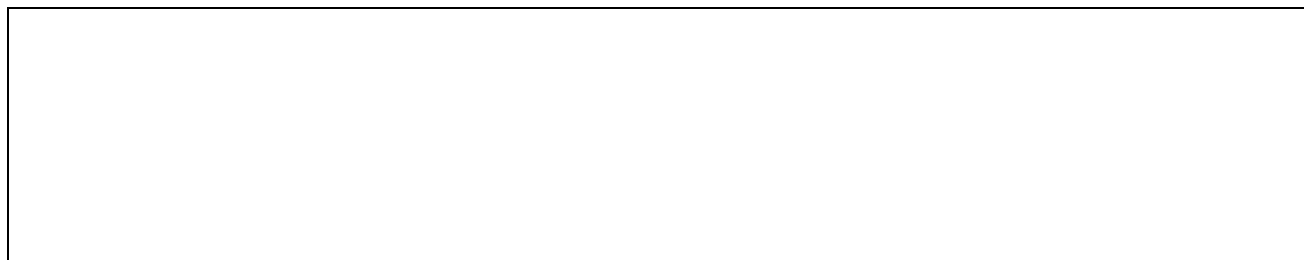
On considère maintenant l'enchaînement suivant :



Q23- Donner la représentation de Cram du composé **G**, sachant que son carbone asymétrique est configuré S.



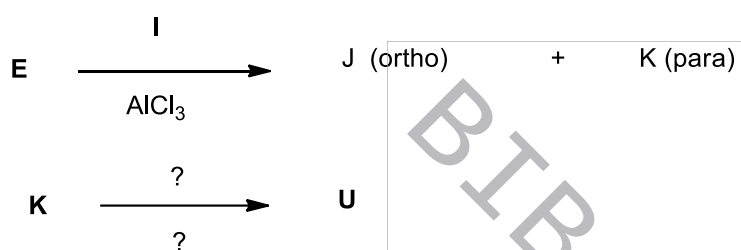
Q24- Donner la structure plane de **H**.



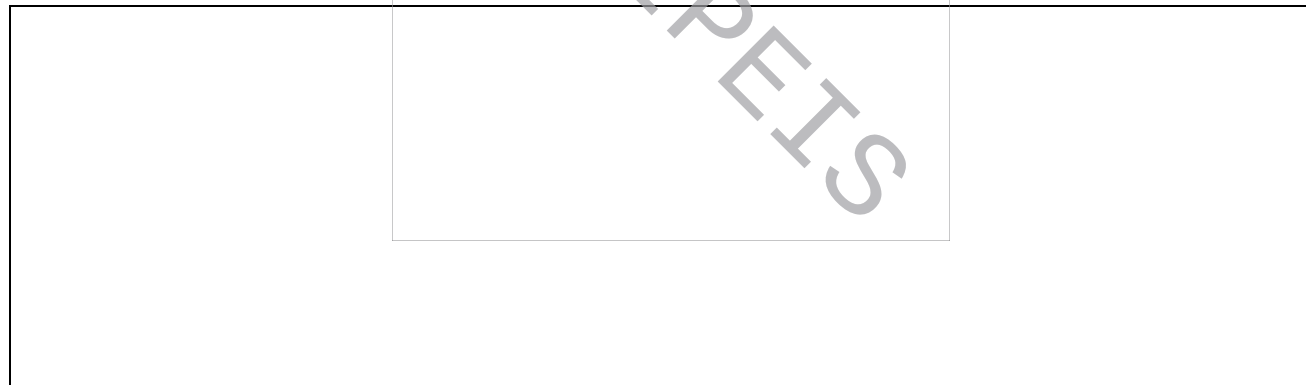
Q25- Compléter la réaction de **H** $\longrightarrow$ **I** + CH₂O

3^{ème} partie

On considère enfin l'étape finale d'obtention de l'ibuprofène **U** :



Q26- Donner les structures planes des composés **J** et **K**.

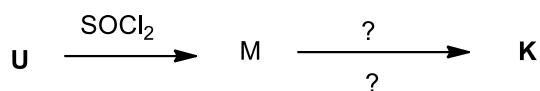


Q27- Compléter la réaction de **K** vers **U**.

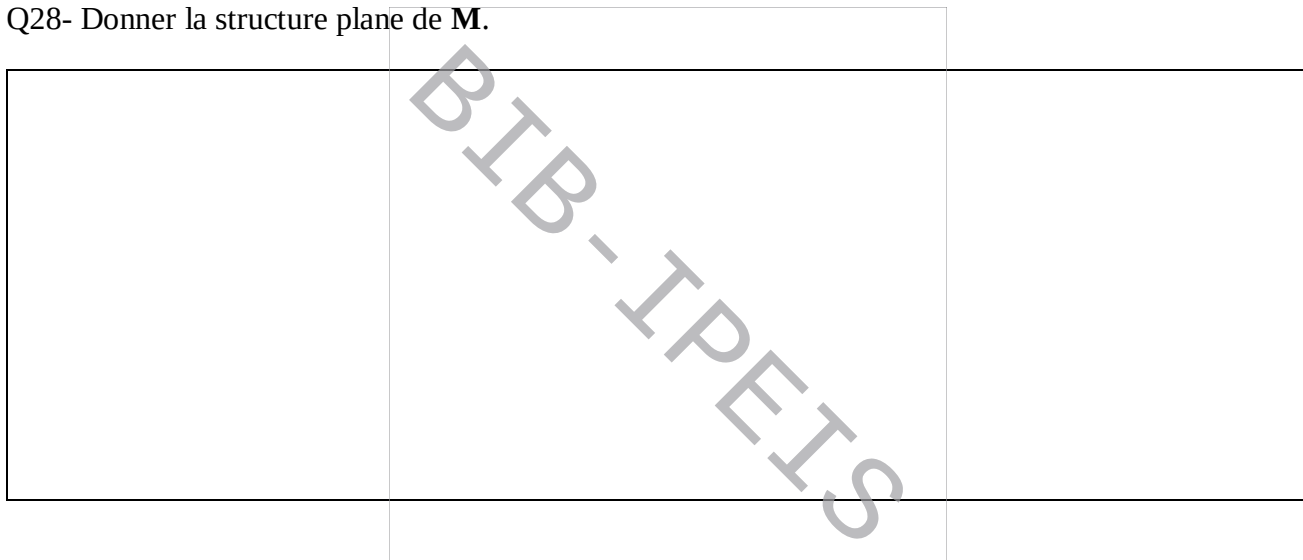


Réactivité de l'ibuprofène

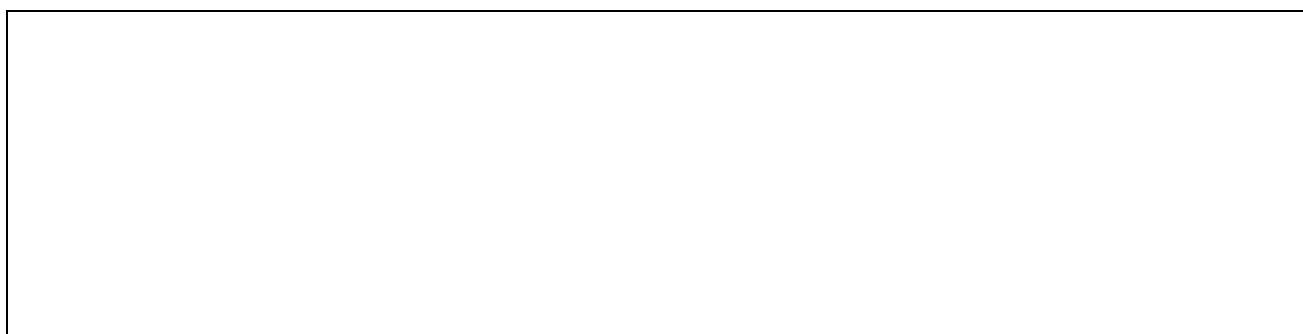
L'ibuprofène étant une molécule très réactive, elle a souvent été utilisée comme intermédiaire réactionnel dans certaines synthèses. Nous présentons dans ce qui suit, un exemple de ces utilisations en repassant par l'aldéhyde **K**.



Q28- Donner la structure plane de **M**.



Q29- Compléter la réaction de **M** vers **K**.



Q30- Déterminer à partir du mécanisme de la réaction, la structure plane de **P**.

BIB-IPETS

Q31- Donner la structure plane de **Q**.

FIN

Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Cette épreuve comporte 13 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.
- Dans tout le sujet, à chaque fois qu'il est demandé la structure de Cram d'une substance, seuls les centres asymétriques seront représentés selon Cram.

LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 13 PAGES NUMEROTÉES
1 sur 13, 2 sur 13,, 13 sur 13.

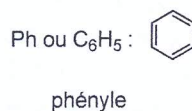
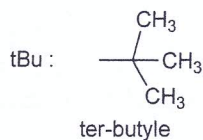
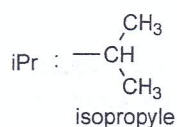
Concours Physique-Chimie

Chimie organique

Notations et données numériques

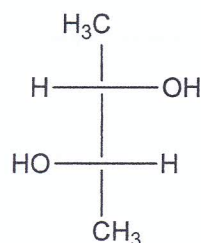
Numéros atomiques Z : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Cl = 17, Br = 35.

Dans tout le sujet, on utilise les notations suivantes :

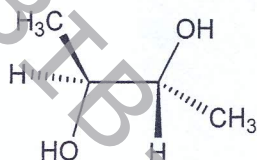


Problème 1

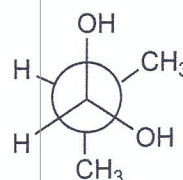
On considère les trois structures suivantes :



A



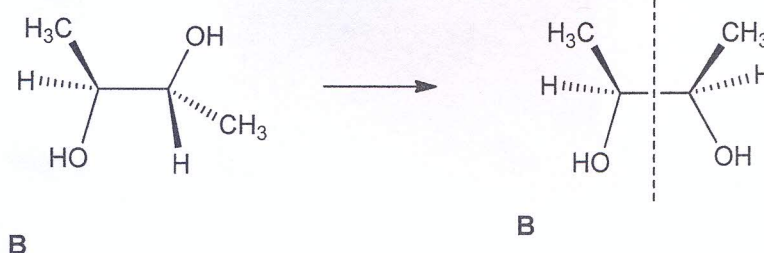
B



C

Q1- La molécule **B**, a-t-elle un pouvoir rotatoire ? Expliquer.

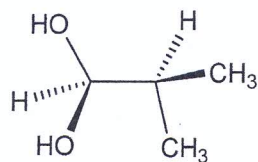
Non la molécule **B** possède un plan de symétrie, c'est une forme « méso » achirale.



B

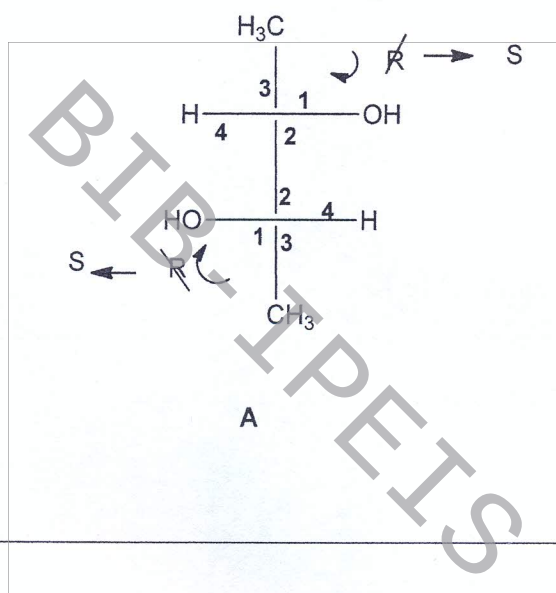
B

Q2- Donner la représentation de Cram de la molécule **C**.



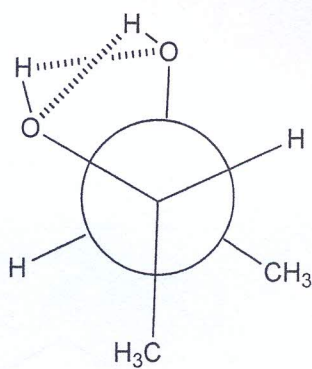
C

Q3- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de A.

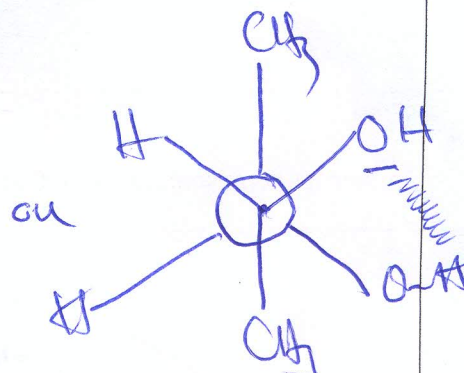


A

Q4- Donner la projection de Newman du conformère majoritaire de A.



A



Conformère décalé, stabilisé par liaisons Hydrogène.

Q5- Déterminer les relations entre A et B, puis entre B et C.

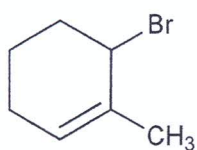
(A,B) : diastéréoisomères.

(B,C) : isomères de position.

chaîne

Problème 2

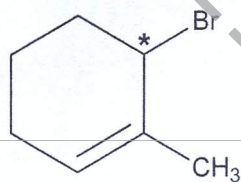
On considère la structure A suivante :



A

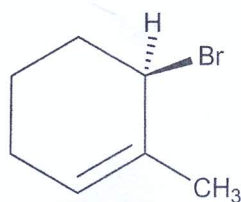
Q6- A Possède-t-elle une activité optique ? Justifier.

Oui car elle est chirale, puisqu'elle possède un carbone asymétrique.

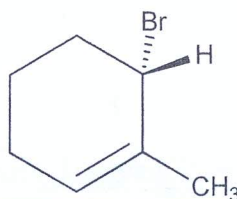


A

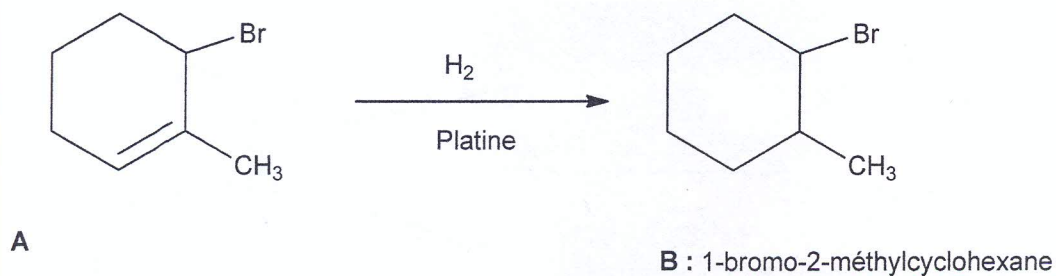
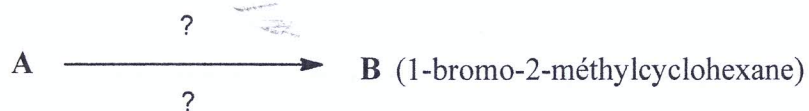
Q7- Donner les représentations de Cram des stéréoisomères de A.



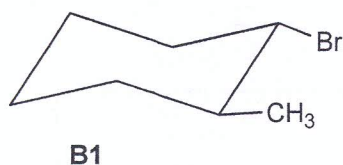
et



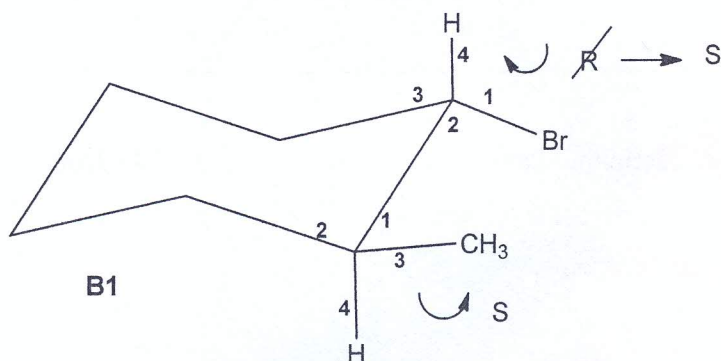
Q8- Compléter la réaction suivante permettant le passage de **A** vers **B**



On considère l'un des stéréoisomères de **B**, noté **B1** et ayant la structure suivante :



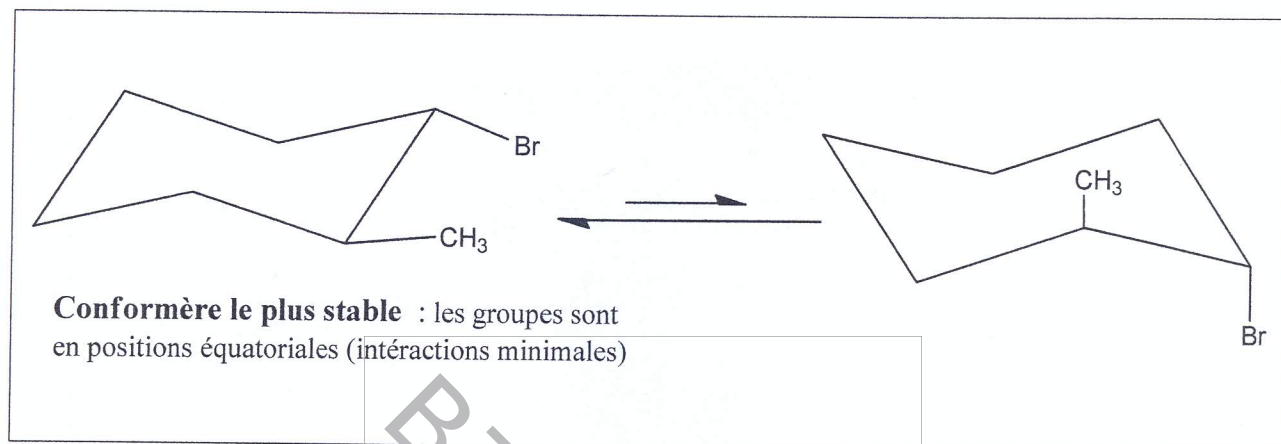
Q9- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **B1**.



Q10- Indiquer la configuration géométrique (cis ou trans) de **B1**.

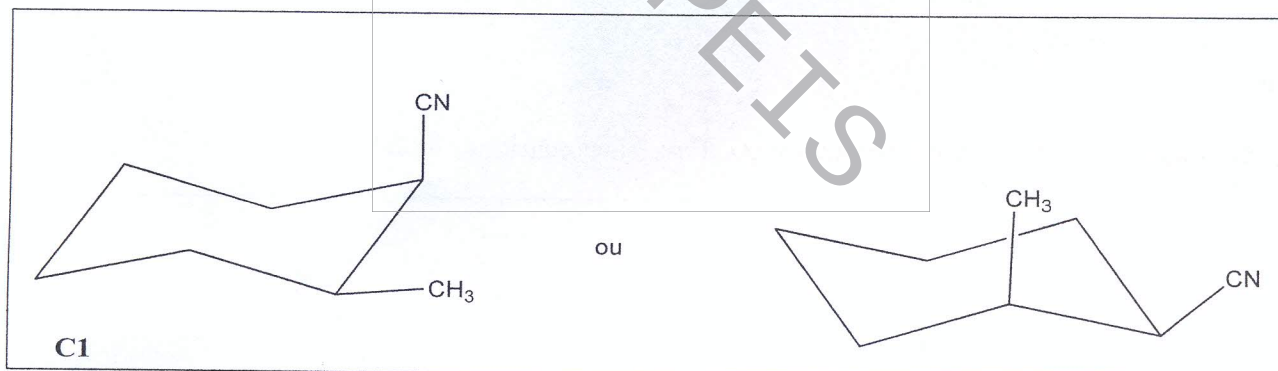
Trans.

Q11- Représenter l'équilibre conformationnel de **B1** et en déduire, en justifiant la réponse, le conformère le plus stable.



Le traitement de **B1** par le cyanure de potassium KCN, dans un solvant approprié, conduit à un nitrile unique **C1** ayant une configuration géométrique « Cis ».

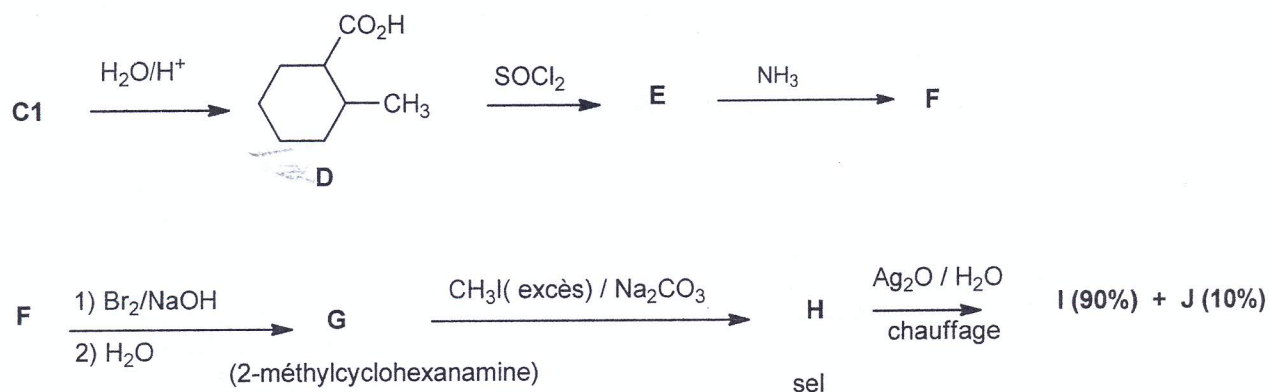
Q12- Donner la représentation chaise de **C1**.



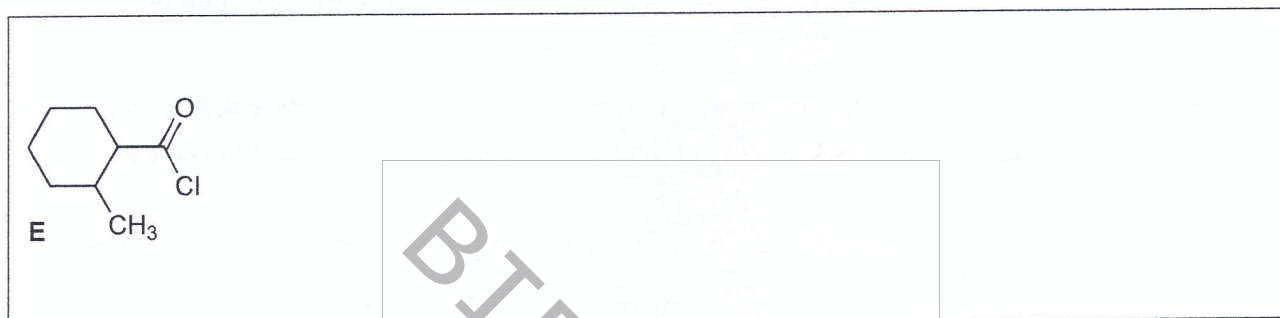
Q13- Quel est le mécanisme réactionnel dans ce cas (juste le nommer) ? Justifier.

SN₂, car il y a une inversion de Walden

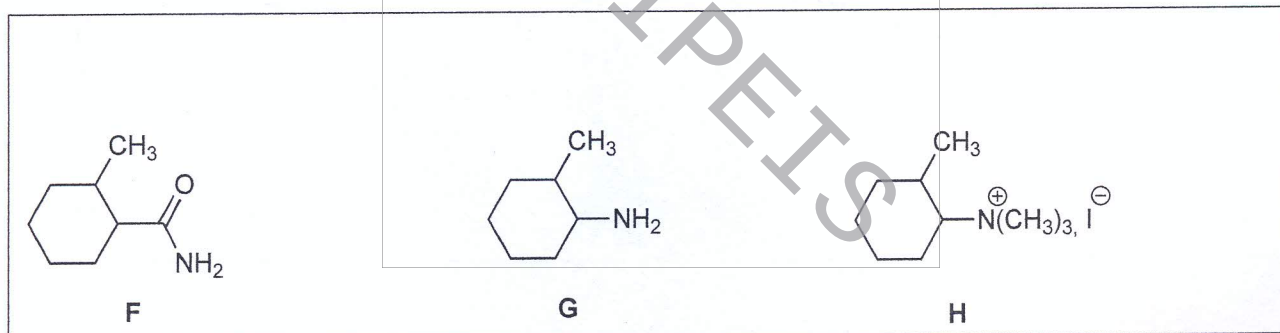
On réalise sur **C1**, la suite réactionnelle suivante :



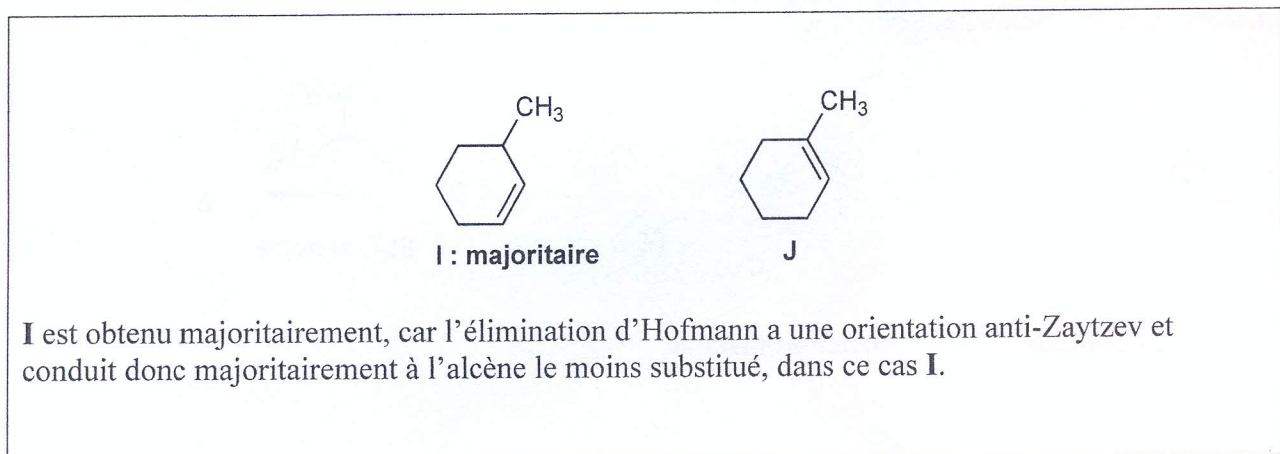
Q14- Déterminer la structure plane de **E**.



Q15- Déterminer les formules planes des produits **F**, **G** et **H**.

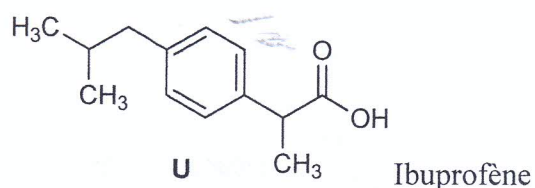


Q16- Donner les structures planes de **I** et **J** et expliquer les pourcentages obtenus.



Problème 3

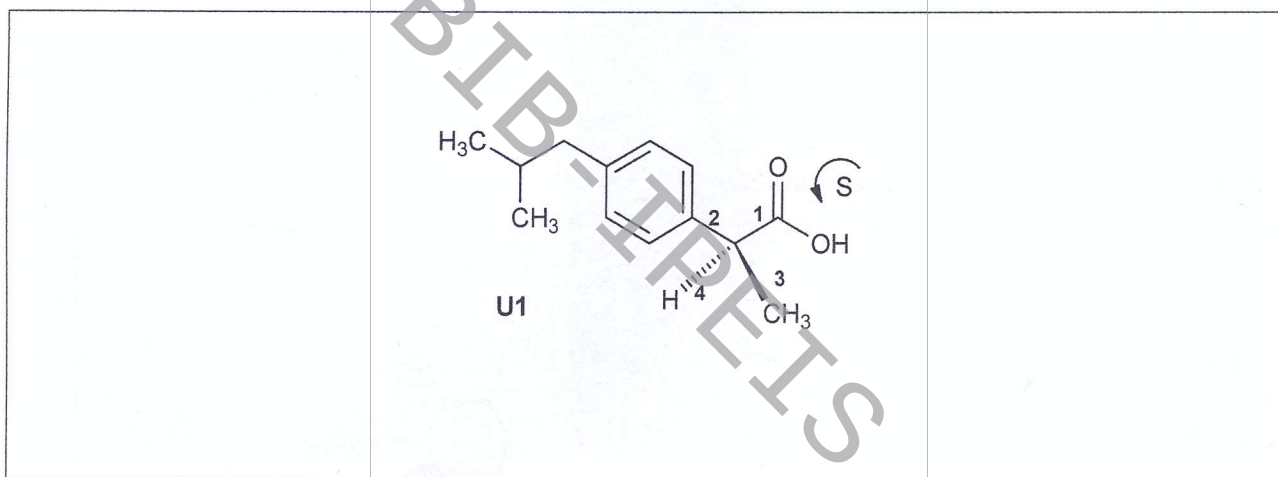
Synthèse et réactivité d'un anti-inflammatoire : l'ibuprofène



L'ibuprofène, est l'un des anti-inflammatoires les plus utilisés actuellement. Il est synthétisé selon plusieurs méthodes.

Nous présentons dans ce problème, une méthode tout à fait originale de sa synthèse ainsi qu'un aspect restreint de sa réactivité.

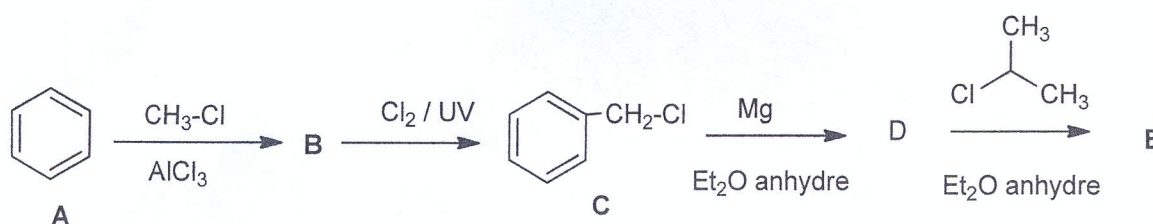
Q17- Sachant que seul l'énantiomère **U1** ayant une configuration « S » a une activité thérapeutique importante, donner sa représentation de Cram et justifier la configuration absolue de son carbone asymétrique.



Synthèse de l'ibuprofène :

1^{ère} partie

On considère la suite réactionnelle suivante :



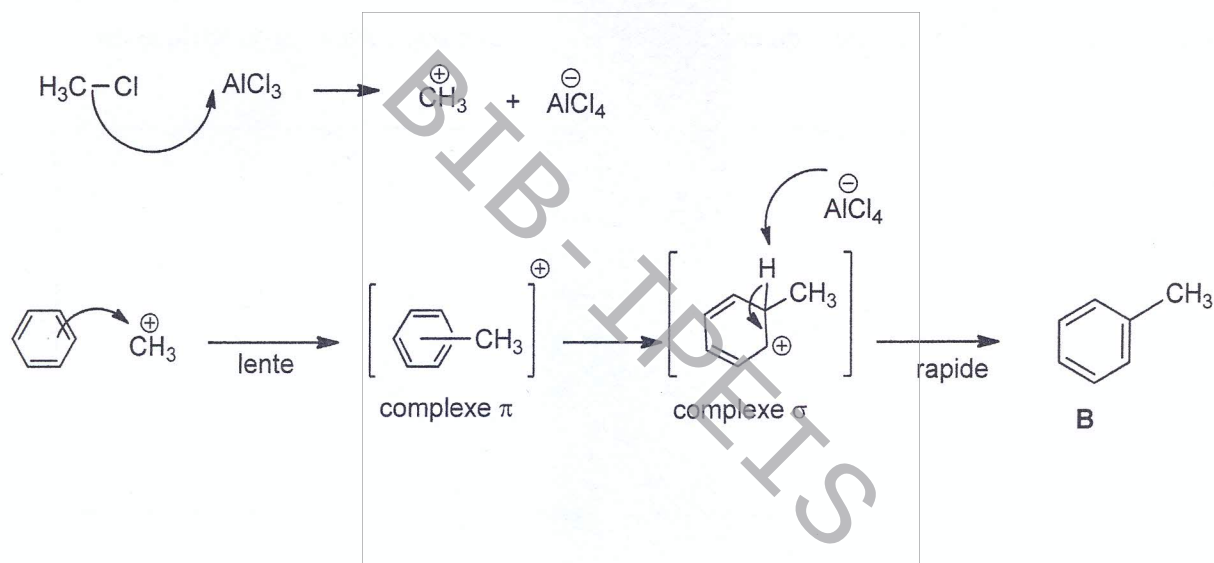
Q18- Donner la définition d'une substance aromatique.

Un composé aromatique, est un composé qui correspond à la règle de Hückel : composé possédant un cycle plan et dont le nombre d'électron délocalisé est du type $(4n+2)$, n étant un entier naturel

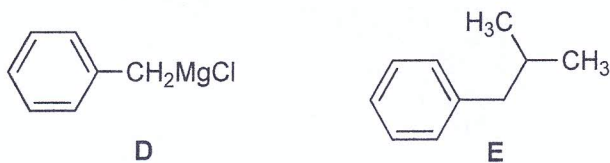
Q19- Quel est le mécanisme qui correspond au passage de **A** vers **B** ?

Substitution électrophile en série aromatique.

Q20- Déterminer la structure de **B** à partir du mécanisme de la réaction.



Q21- Donner les structures des composés **D** et **E**.

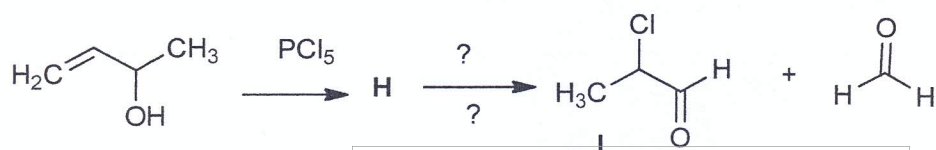


Q22- Les étapes de **C** vers **D** et de **D** vers **E**, se déroulent en milieu anhydre. Expliquer pourquoi.

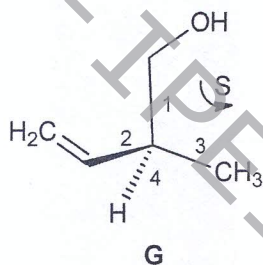
Car H_2O détruit l'organomagnésien

2^{ème} partie

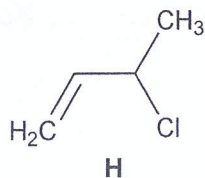
On considère maintenant l'enchaînement suivant :



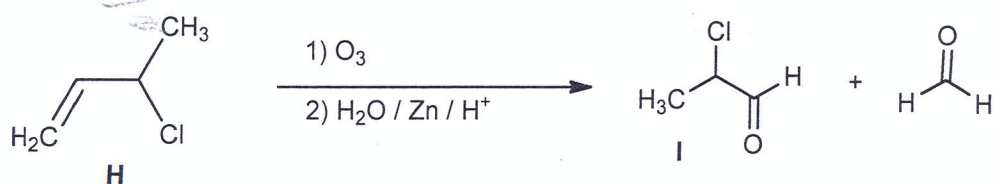
Q23- Donner la représentation de Cram du composé **G**, sachant que son carbone asymétrique est configuré S.



Q24- Donner la structure plane de **H**.

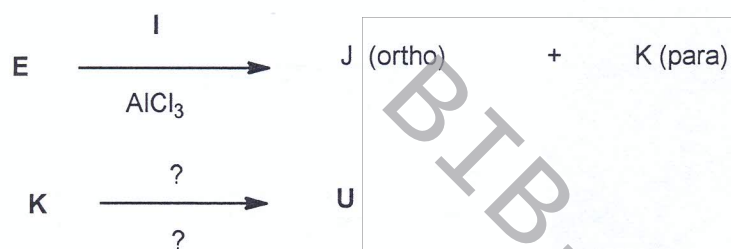


Q25- Compléter la réaction de **H** $\longrightarrow$ **I** + CH_2O

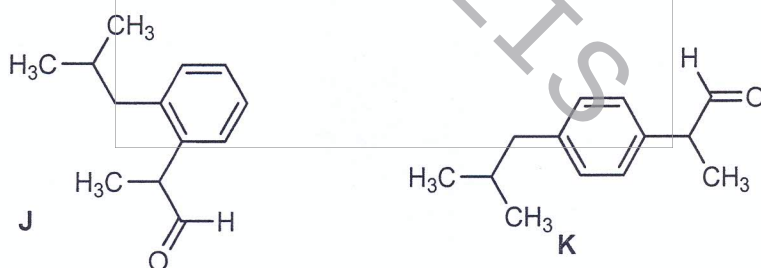


3^{ème} partie

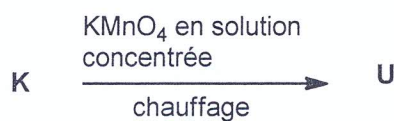
On considère enfin l'étape finale d'obtention de l'ibuprofène **U** :



Q26- Donner les structures planes des composés **J** et **K**.



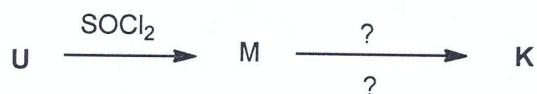
Q27- Compléter la réaction de **K** vers **U**.



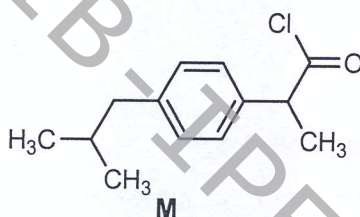
D'autres options peuvent aussi être utilisées : $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 / \text{H}^+$, $\text{H}_2\text{CrO}_4 / \text{H}^+$...

Réactivité de l'ibuprofène

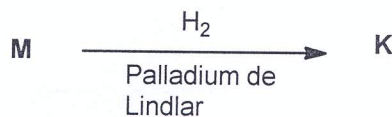
L'ibuprofène étant une molécule très réactive, elle a souvent été utilisée comme intermédiaire réactionnel dans certaines synthèses. Nous présentons dans ce qui suit, un exemple de ces utilisations en repassant par l'aldéhyde **K**.



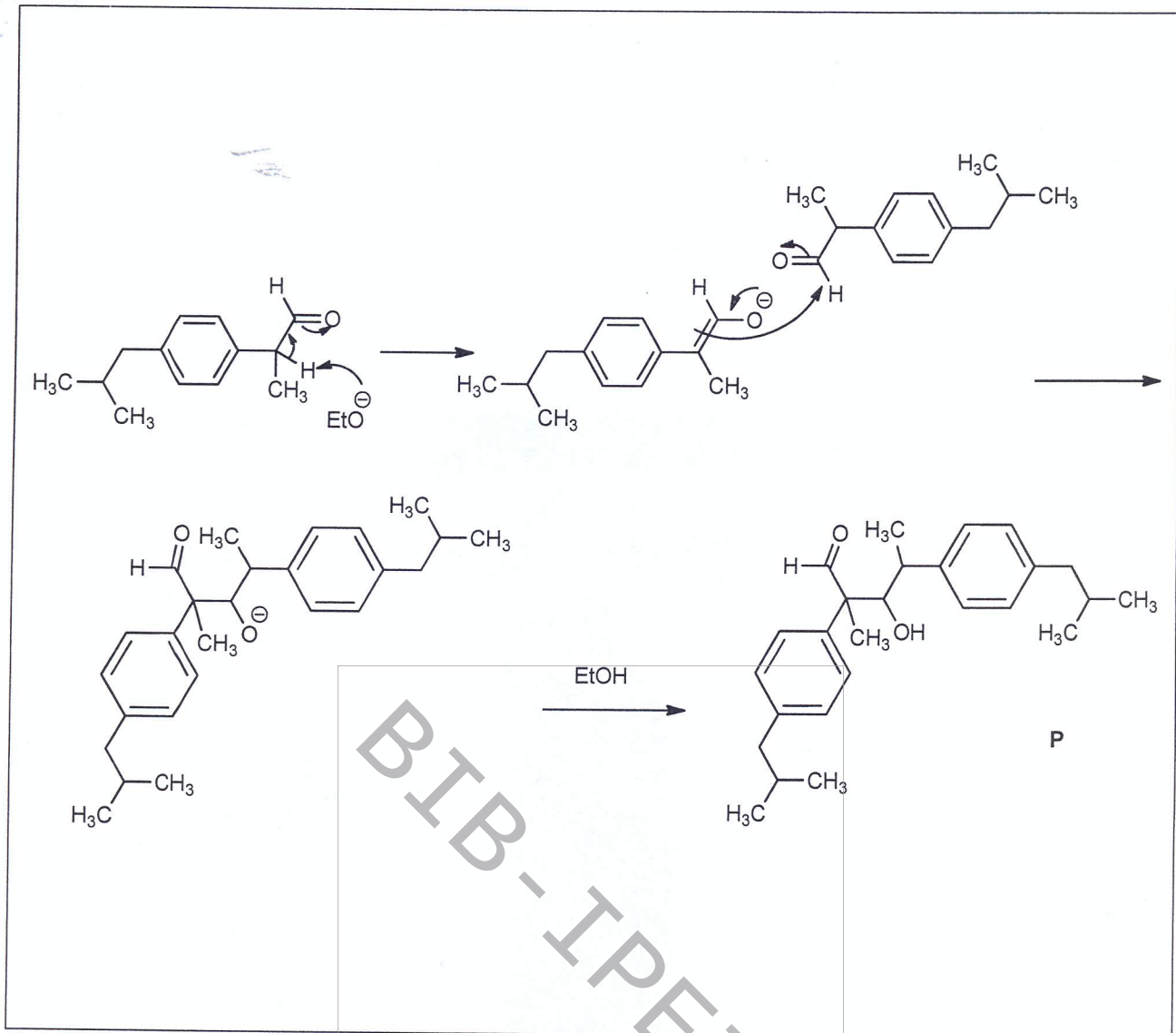
Q28- Donner la structure plane de **M**.



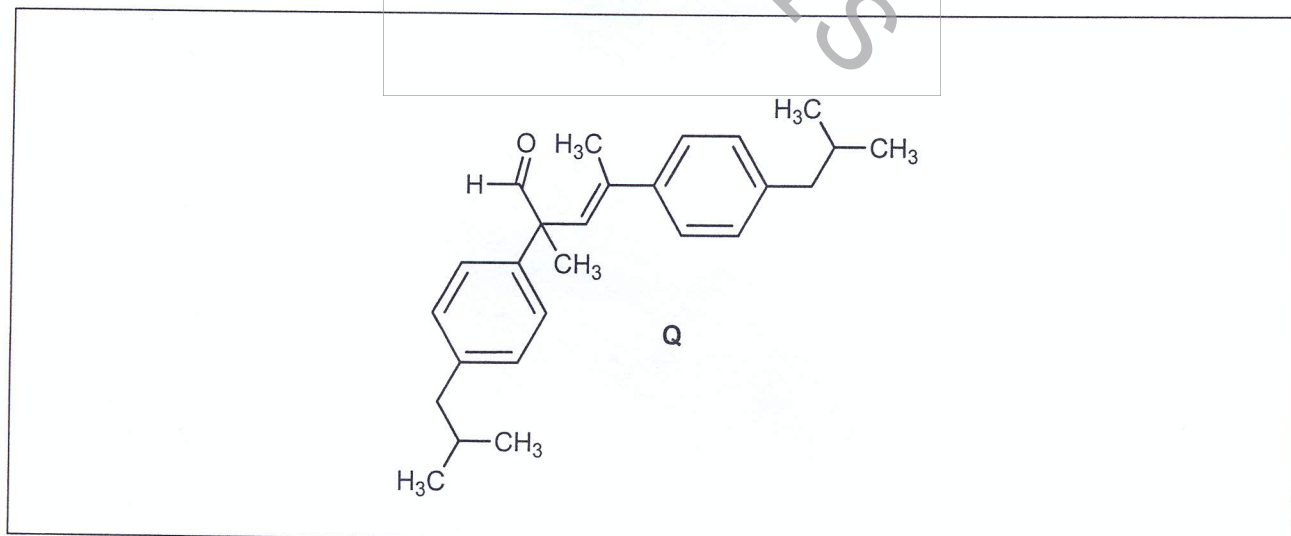
Q29- Compléter la réaction de **M** vers **K**.



Q30- Déterminer à partir du mécanisme de la réaction, la structure plane de **P**.



Q31- Donner la structure plane de Q.



FIN