

## 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 :  $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ .
- $(R \times T)/F \times \ln(10) = 0,06 \text{ V}$  à 298 K.
- Pression standard :  $p^\ominus = 1 \text{ bar}$ .

### Données numériques :

#### Masses molaire ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) :

Dysprosium (Dy) = 162,5 ; Brome (Br) = 80,0 ; Lithium (Li) = 7,0.

Potentiel standard redox à 298 K et à pH = 0 :  $\text{Dy}^{3+}/\text{Dy}_{(\text{sd})}$  : -2,35 V.

#### À 298 K,

- Produit de solubilité de  $\text{Dy}(\text{OH})_{3(\text{sd})}$  :  $K_s = 1,41 \times 10^{-22}$ .
- Produit ionique de l'eau :  $K_e = 10^{-14}$ .

### Conversions

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

$$1 \text{ pm} = 10^{-12} \text{ m}$$

$$T(\text{K}) = \theta(^{\circ}\text{C}) + 273.$$

**I. Tableau périodique -cohésion cristalline**

1) À quelle famille du tableau périodique des éléments chimiques appartient le lithium ?

Le lithium appartient à la famille des alcalins. 0,25

2) Donner le nom d'un second élément appartenant à la même famille.

Le sodium 0,25

3) Sachant que le brome est le 3<sup>ème</sup> élément de la famille des halogènes dans la classification périodique des éléments chimiques, déterminer son numéro atomique Z.

Halogène : couche de valence se présente sous la forme :  $ns^2 np^5$  0,25  
 3<sup>ème</sup> élément c'est-à-dire il appartient au 4<sup>ème</sup> ligne :  $n = 4$   
 $Z = 2 + 8 + 8 + 10 + 7$   
 $Z = 35$  0,25

4) Déduire la structure électronique de l'élément brome dans son état fondamental.

Br ( $Z = 35$ ) :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^5$  ou  $[Ar] 4s^2 3d^{10} 4p^5$  0,25

5) Les points de fusion des trois cristaux de dibrome Br<sub>2</sub>, du lithium Li, et du bromure de lithium LiBr sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

5-a) Indiquer pour chacun de ces trois cristaux la nature des forces dominantes qui assurent la cohésion du cristal et préciser le type de chacun de ces cristaux.

| Cristal                                | Br <sub>2</sub>   | Li  | LiBr  |
|--|---|---|---|
| $\theta_{fus} (°C)$                    | -7,20   | 180,50  | 550,00  |
| La cohésion du cristal est assurée par | les interactions dipolaires (Vdw)<br><br><span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">0,25</span> | les interactions électrostatiques entre le gaz d'électrons (formé par les électrons libres) et les cations fixes.<br><br><span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">0,25</span> | par les interactions électrostatiques entre les ions de charges opposées qui le constituent<br><br><span style="border: 1px solid black; padding: 2px;">0,25</span> |
| Le cristal est du type                 | moléculaire   | métallique  | ionique   |

5-b) Comment justifier la grande différence des valeurs de points de fusion entre Br<sub>2</sub> et LiBr ?

RbBr est un solide ionique et sa fusion consiste à séparer des ions fortement liés par la force de Coulomb, alors que Br<sub>2</sub> est un composé moléculaire sa fusion consiste à séparer des molécules faiblement liées.

0,5

**II-Cristallographie :**

Le lithium cristallise dans un réseau cubique de masse volumique  $\rho = 0,54 \text{ g.cm}^{-3}$ .

1) Identifier le mode de réseau, sachant que le paramètre "a" de la maille vaut 350 pm.

$$\rho = \frac{n_{\text{atom}}(\text{Li}) \times M_{\text{Li}}}{N_A \times a^3}$$

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

Application numérique :

$$n_{\text{atom}}(\text{Li}) = \frac{0,54 \times 6,02 \times 10^{23} \times (3,50 \times 10^{-8})^3}{7} = 2 \quad \boxed{0,25}$$

Le réseau cubique est mode I.  $\boxed{0,25}$

2) Donner une description de la maille et de son contenu.

Les atomes du lithium se trouvent aux sommets et centre d'une maille cubique.

3) Donner l'expression puis calculer la valeur du rayon atomique du lithium.

Les atomes sont tangents selon la grande diagonale du cube

$$4 \times R_{\text{Li}} = a \times \sqrt{3} \Rightarrow R_{\text{Li}} = \frac{a \times \sqrt{3}}{4} = \frac{3,5 \times \sqrt{3}}{4} = 1,52 \text{ \AA} \quad \boxed{0,25}$$

4) La diffraction d'un rayonnement X, de longueur d'onde  $\lambda$  égale à 1,54 Å, sur ce cristal donne une réflexion du premier ordre avec un angle de diffraction égal à 18,13°. Déterminer, pour cette réflexion, les indices de Miller de la famille des plans réticulaires diffractant.

D'après la loi de Bragg :  $2 \times d_{\text{hkl}} \times \sin(\theta_{\text{hkl}}) = n_D \times \lambda \quad (1) \quad \boxed{0,25}$

$\theta_{\text{hkl}}$  est l'angle de diffraction entre le faisceau incident et les plans réticulaires.

$$d_{\text{hkl}} = \frac{n_D \times \lambda}{2 \times \sin(\theta_{\text{hkl}})}$$

Pour un système cubique :  $d_{\text{hkl}} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (2) \quad \boxed{0,25}$

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left( \frac{a}{d_{\text{hkl}}} \right)^2$$

D'où

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left( \frac{2 \times a \times \sin(\theta_{\text{hkl}})}{n_D \times \lambda} \right)^2$$

Application numérique :

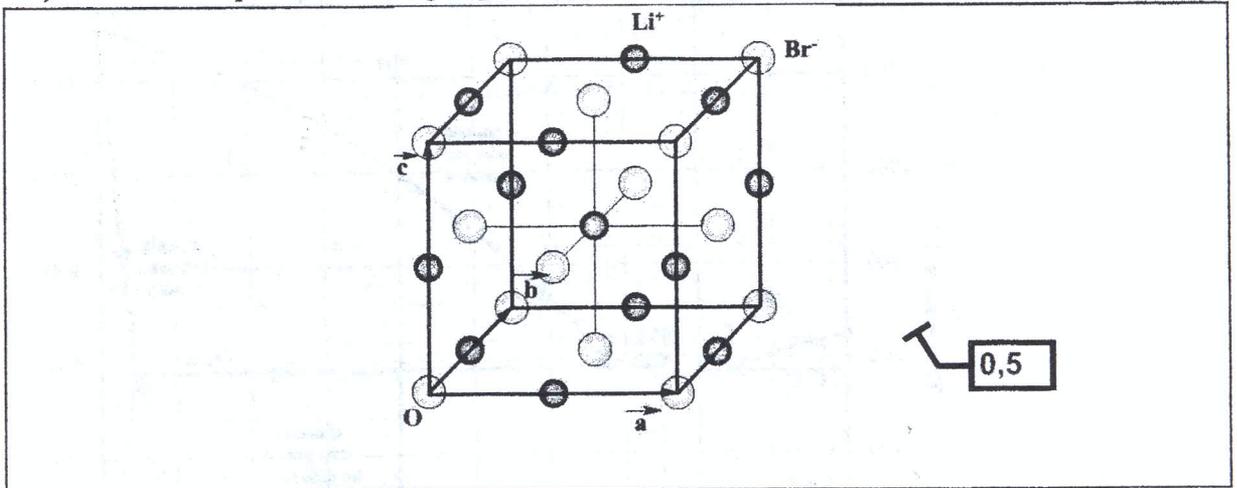
$\theta_{\text{hkl}} = 18,13^\circ$

$$h^2 + k^2 + l^2 = \left( \frac{2 \times 3,5 \times \sin(18,13)}{1 \times 1,54} \right)^2 = 2 \quad \boxed{0,25}$$

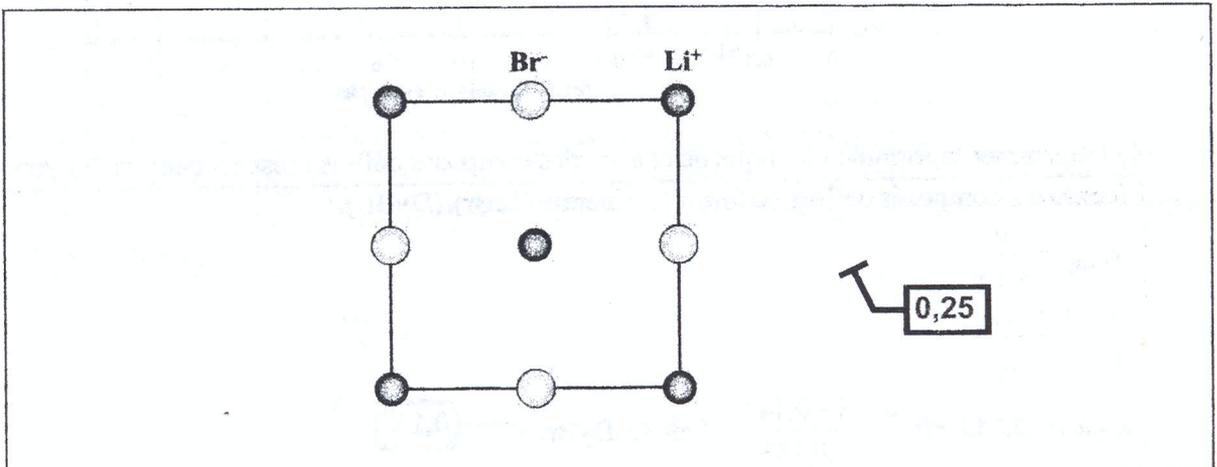
D'où la famille des plans : (110) ou (101) ou (011).  $\boxed{0,25}$

5) Le lithium peut se combiner au brome pour donner le bromure de lithium, cristal ionique de type NaCl de paramètre  $a = 577 \text{ pm}$ .

5-a) Donner une représentation en perspective de la maille et de son contenu.



5-b) En se limitant à une seule maille, représenter la trace des différents ions sur le premier plan réticulaire (002) après l'origine. Distinguer les deux types d'ions par des formes et des couleurs différentes.



5-c) Donner l'expression puis calculer la masse volumique du bromure de lithium.

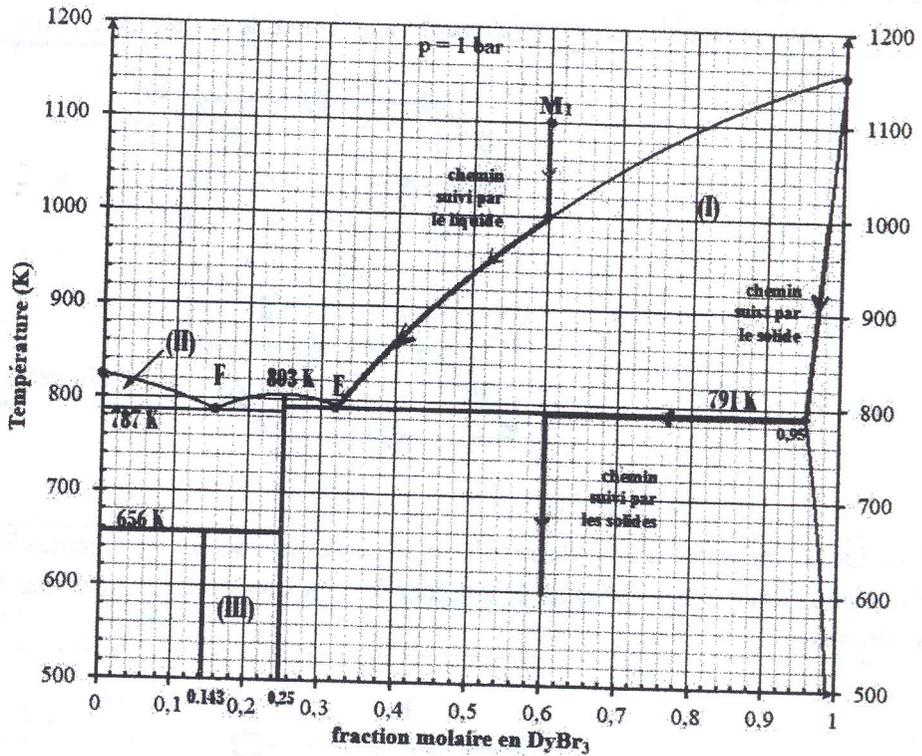
$$\rho = \frac{n_{ion}(Br^-) \times M_{Br} + n_{ion}(Li^+) \times M_{Li}}{N_A \times a^3} \quad \text{ou bien} \quad \rho = \frac{n_f(LiBr) \times M_{LiBr}}{N_A \times a^3}$$

Application numérique :

$$\rho = \frac{4 \times 80,0 + 4 \times 7,0}{6,02 \times 10^{23} \times (577 \times 10^{-10})^3} = 3,01 \text{ g.cm}^{-3}$$

### III. Diagramme d'équilibre solide-liquide LiBr-DyBr<sub>3</sub>

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre solide-liquide du système LiBr-DyBr<sub>3</sub>.



1) Déterminer la formule chimique de chacun des composés définis présents dans ce diagramme.

Il existe 2 composés définis de formule générale (LiBr)<sub>u</sub>(DyBr<sub>3</sub>)<sub>v</sub>:

$$x_{\text{DyBr}_3} = \frac{u}{u+v}$$

$$\frac{u}{v} = \frac{1-x_{\text{DyBr}_3}}{x_{\text{DyBr}_3}}$$

$$x_{\text{DyBr}_3} = 0,143 \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-0,143}{0,143} \approx 6 \rightarrow \text{Li}_6\text{DyBr}_9 \quad \boxed{0,25}$$

$$x_{\text{DyBr}_3} = 0,25 \rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-0,25}{0,25} = 3 \rightarrow \text{Li}_3\text{DyBr}_6 \quad \boxed{0,25}$$

2) Indiquer la nature de la fusion de chacun des composés définis.

Li<sub>6</sub>DyBr<sub>9</sub> est un composé défini à fusion non congruente.  $\boxed{0,25}$

Li<sub>3</sub>DyBr<sub>6</sub> est un composé défini à fusion congruente.  $\boxed{0,25}$

3) Quelles sont les phases présentes dans les domaines (I), (II) et (III) ?

Domaine (I) : liquide et S<sub>β</sub> solution solide de LiBr dans DyBr<sub>3</sub>.  $\boxed{0,25}$

Domaine (II) : liquide et LiBr<sub>(sd)</sub>.  $\boxed{0,25}$

Domaine (III) : Li<sub>3</sub>DyBr<sub>6(s)</sub> et Li<sub>6</sub>DyBr<sub>9(s)</sub>.  $\boxed{0,25}$

4) Quelle est la solubilité de LiBr dans DyBr<sub>3</sub> à la température 600 K ?

À 600 K, la solubilité de LiBr dans DyBr<sub>3</sub> est de  $x_{DyBr_3} = 0,98$  0,5

5) Donner pour chacun des températures suivantes, la nature de la transformation et l'équation correspondante.

$T = 787 \text{ K}$ , transformation eutectique :  $liquide(F) = LiBr_{(sd)} + Li_3DyBr_{6(sd)}$  0,5

$T = 791 \text{ K}$ , transformation eutectique :  $liquide(E) = Li_3DyBr_{6(sd)} + S_{\beta(sd)}$  0,5

6) On part d'un mélange liquide de masse totale 1000 g, contenant 126 g de LiBr et 874 g de DyBr<sub>3</sub>, qu'on refroidit de la température 1100 K jusqu'à la température 600 K.

6-a) Déterminer la composition molaire du mélange initial et placer son point représentatif M<sub>1</sub> sur le diagramme.

$$x_{DyBr_3} = \frac{m_{DyBr_3}}{m_{DyBr_3} + m_{LiBr} \times \left(\frac{M_{DyBr_3}}{M_{LiBr}}\right)}$$

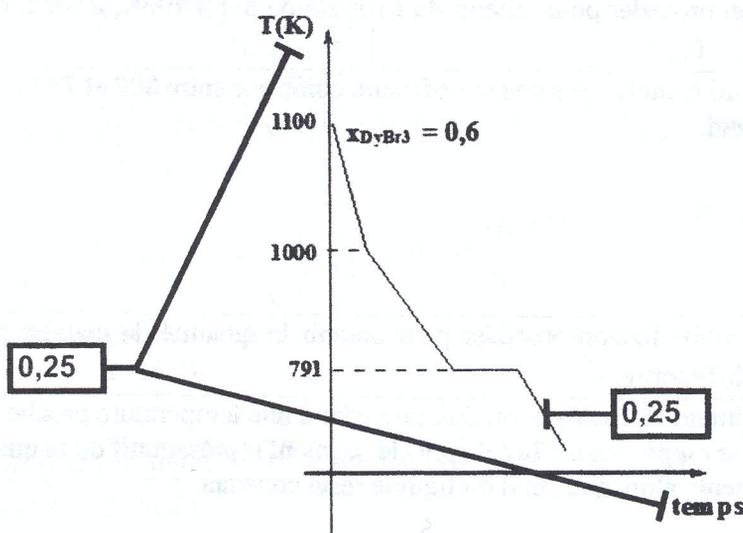
$$x_{DyBr_3} = \frac{874}{874 + 126 \times \left(\frac{402,5}{87}\right)} = 0,6$$

0,25 point  
représentatif  
sur le  
diagramme

6-b) Représenter sur le diagramme les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et solide(s) au cours du refroidissement. (Utiliser deux couleurs différentes).

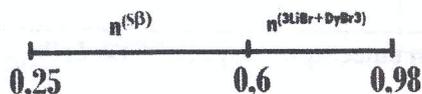
À répondre sur le diagramme. 0,25 chemins solides 0,25 chemin liquide

6-c) Donner l'allure de la courbe d'analyse thermique de refroidissement (de 1100 K jusqu'à 600 K) relative à ce mélange.



6-d) Calculer la quantité de matière en mol des différents composés dans chaque phase à la température 600 K.

À 600K,



$$\frac{n^{(S\beta)}}{n^{(3LiBr+DyBr_3)}} = \frac{0,6 - 0,25}{0,98 - 0,6} = \frac{0,35}{0,36} = 0,92 \quad \boxed{0,25}$$

$$n^{(S\beta)} + n^{(3LiBr+DyBr_3)} = \frac{m_{LiBr}}{M_{LiBr}} + \frac{m_{DyBr_3}}{M_{DyBr_3}} = \frac{126}{87} + \frac{874}{402,5} = 3,62 \text{ mol} \quad \boxed{0,25}$$

$$\begin{cases} n^{(S\beta)} = 0,92 \times n^{(3LiBr+DyBr_3)} \\ n^{(S\beta)} + n^{(3LiBr+DyBr_3)} = 3,62 \text{ mol} \end{cases}$$

$$n^{(3LiBr+DyBr_3)} = \frac{3,62}{1,92} = 1,89 \text{ mol}$$

$$n^{(S\beta)} = 1,73 \text{ mol} \quad \boxed{0,25}$$

Le composé défini  $Li_3DyBr_6$  est formé de 3 moles de  $LiBr$  et 1 mol de  $DyBr_3$ . D'où

$$n_{Li_3DyBr_6} = \frac{n^{(3LiBr+DyBr_3)}}{4} = \frac{1,89}{4} = 0,47 \text{ mol} \quad \boxed{0,25}$$

7-a) Comment peut-on procéder pour obtenir du  $LiBr$  solide pur à 700K, à partir du mélange solide de composition  $x_{DyBr_3} = 0,1$  ?

Il faut chauffer d'abord le mélange à une température comprise entre 800 et 787 K, puis on procède à une filtration à chaud.

↙ 0,5

7-b) À quelle température doit-on procéder pour obtenir la quantité de matière maximale de  $LiBr$  solide pur ? Justifier la réponse.

Pour obtenir le maximum de  $LiBr$  pur on doit procéder à une température proche de 787 K, car plus la température se rapproche de 787 K, plus le segment représentatif de la quantité de matière de  $LiBr$  solide augmente alors que celui du liquide reste constant.

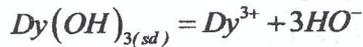
↙ 0,5

## IV. Electrochimie

L'hydroxyde de dysprosium  $Dy(OH)_{3(sd)}$  est très peu soluble dans l'eau.

1) Calculer la concentration des ions  $Dy^{3+}$  dans une solution saturée en  $Dy(OH)_{3(sd)}$  à 298 K.

L'hydroxyde  $Dy(OH)_3$  étant très peu soluble dans l'eau, en solution aqueuse, il est en équilibre avec ses ions selon l'équation bilan :



$$K_s = [Dy^{3+}] \times [HO^-]^3 \quad \boxed{0,25}$$

$$3 \times [Dy^{3+}] = [HO^-]$$

$$K_s = [Dy^{3+}] \times (3 \times [Dy^{3+}])^3 = \frac{[HO^-]}{3} \times [HO^-]^3$$

$$K_s = 27 \times [Dy^{3+}]^4 = \frac{[HO^-]^4}{3} \quad \boxed{0,25}$$

$$[Dy^{3+}] = \sqrt[4]{\frac{K_s}{27}} = \sqrt[4]{\frac{1,41 \times 10^{-22}}{27}} = 1,51 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$\boxed{0,25}$

2) Donner l'expression du pH de la solution saturée en  $Dy(OH)_{3(sd)}$  et calculer sa valeur.

$$[OH^-] = 3 \times [Dy^{3+}]$$

$$[OH^-] = 3 \times 1,51 \times 10^{-6} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$pH = -\log_{10}([H^+]) = -\log_{10}\left(\frac{K_e}{[HO^-]}\right) \quad \boxed{0,25}$$

$$pH = -\log_{10}\left(\frac{10^{-14}}{1,5 \times 10^{-6}}\right) = 8,7 \quad \boxed{0,25}$$

3) Peut-on préparer une solution de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Dy^{3+}$  à  $pH = 4$  ?

$$pH = 4 \Rightarrow [H^+] = 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$$

$$Q = [Dy^{3+}] \times [HO^-]^3 = [Dy^{3+}] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^3 = 10^{-3} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-4}}\right)^3 = 10^{-33} < K_s \quad \boxed{0,25}$$

La condition de précipitation n'est pas vérifiée. Il est possible de préparer une solution de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Dy^{3+}$  à  $pH = 4$ .

$\boxed{0,25}$

4) Peut-on obtenir une solution de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Dy^{3+}$  à  $pH = 9$  ?

$$pH = 9 \Rightarrow [H^+] = 10^{-9} \text{ mol.L}^{-1}$$

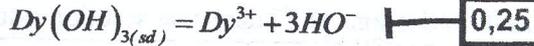
$$Q = [Dy^{3+}] \times [HO^-]^3 = [Dy^{3+}] \times \left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^3 = 10^{-3} \times \left(\frac{10^{-14}}{10^{-9}}\right)^3 = 10^{-18} > K_s \quad \boxed{0,25}$$

Les ions  $Dy^{3+}$  précipitent sous forme de  $Dy(OH)_3$ . La solution aqueuse à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  ne peut donc pas être obtenue à  $pH = 9$ .

$\boxed{0,25}$

5) Représenter sur un axe de pH, le domaine de précipitation des ions  $Dy^{3+}$  de concentration  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  en  $Dy(OH)_3(s)$ .

Une solution saturée  $Dy(OH)_3$  tel que  $[Dy^{3+}] = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



$$K_s = [Dy^{3+}] \times [HO^-]^3 \quad \boxed{0,25}$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([Dy^{3+}] \times [HO^-]^3)$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([Dy^{3+}]) - \log_{10}([HO^-]^3)$$

$$-\log_{10}(K_s) = -\log_{10}([Dy^{3+}]) - \log_{10}\left(\left(\frac{K_e}{[H^+]}\right)^3\right)$$

$$pK_s = -\log_{10}([Dy^{3+}]) - 3 \times \log_{10}(K_e) + 3 \times \log_{10}([H^+])$$

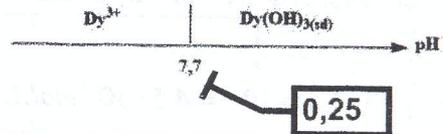
$$pK_s = -\log_{10}([Dy^{3+}]) + 3 \times pK_e - 3 \times pH$$

$$3 \times pH = -\log_{10}([Dy^{3+}]) + 3 \times pK_e - pK_s$$

$$pH = pK_e - \frac{1}{3} \times (pK_s + \log_{10}([Dy^{3+}])) \quad \boxed{0,25}$$

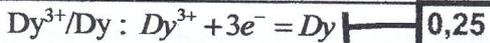
Application numérique

$$pH = 14 - \frac{1}{3} \times (21,85 - 3) = 7,7$$



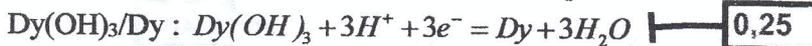
### 6) Diagramme E-pH du dysprosium

6-a) Donner les expressions numériques des potentiels redox relatifs aux couples redox  $Dy^{3+}/Dy_{(sd)}$  et  $Dy(OH)_3(s)/Dy_{(sd)}$ , dans le cas où la concentration molaire en  $Dy^{3+}$  est égale à  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



$$E_{Dy^{3+}/Dy} = E_{Dy^{3+}/Dy}^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([Dy^{3+}])$$

$$E_{Dy^{3+}/Dy} = -2,35 + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}(10^{-3}) = -2,41 \text{ V} \quad \boxed{0,25}$$



$$E_{Dy(OH)_3/Dy} = E_{Dy(OH)_3/Dy}^\ominus + \frac{0,06}{3} \times \log_{10}([H^+]^3)$$

$$= E_{Dy(OH)_3/Dy}^\ominus - 0,06 \times pH \quad \boxed{0,25}$$

Détermination de  $E_{Dy(OH)_3/Dy}^\ominus$  :

$$\text{À } pH = 7,7 : E_{Dy^{3+}/Dy} = E_{Dy(OH)_3/Dy} \quad \boxed{0,25}$$

$$-2,41 = E_{Dy(OH)_3/Dy}^\ominus - 0,06 \times pH$$

$$E_{Dy(OH)_3/Dy}^\ominus = -2,41 + 0,06 \times pH$$

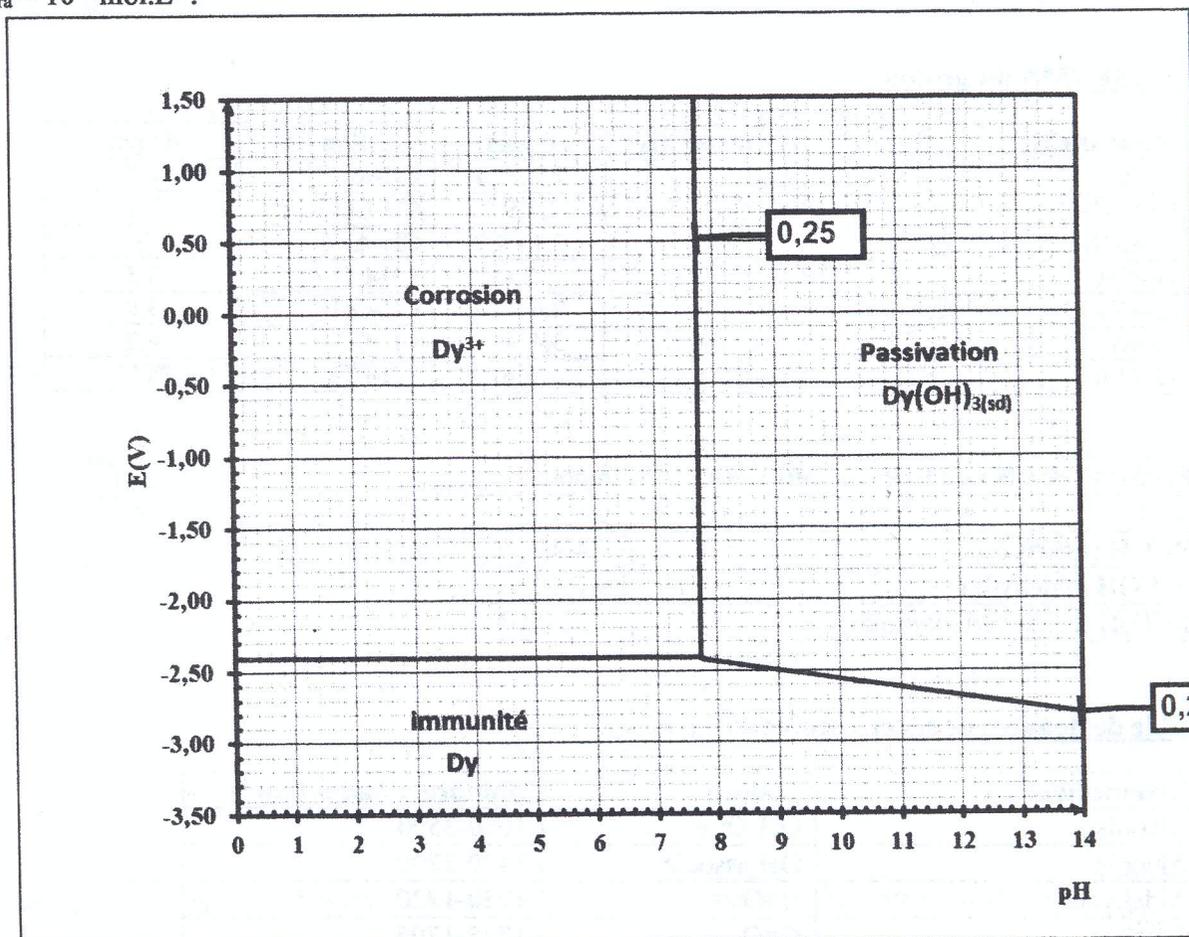
$$E_{Dy(OH)_3/Dy}^\ominus = -2,41 + 0,06 \times 7,7 = -1,95 \text{ V} \quad \boxed{0,25}$$

Il vient alors,

$$E_{Dy(OH)_3/Dy} = -1,95 - 0,06 \times pH$$

**Partie I : Chimie inorganique**

6-b) Tracer le diagramme E-pH du dysprosium pour la concentration de tracé  $C_{tra} = 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ .



6-c) Indiquer sur le diagramme les formes prédominantes dans les différents domaines.

Répondre sur le diagramme | 0,75

6-d) Préciser les domaines d'immunité, de passivation et de corrosion du dysprosium.

Répondre sur le diagramme | 0,75

**FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE**

**Données relatives aux trois problèmes :**

**Table de RMN du proton**

| Protons CH <sub>3</sub> | δ ppm      | Protons CH <sub>2</sub> | δ ppm     | Proton CH          | δ ppm |
|-------------------------|------------|-------------------------|-----------|--------------------|-------|
| CH <sub>3</sub> -R      | 0,9 - 1    | CH <sub>2</sub> -R      | 1,2 - 1,4 | CH-R               | 1,5   |
| CH <sub>3</sub> -C-C=O  | 1,05 - 1,1 | CH <sub>2</sub> -C-O    | 1,9       | CH-CO-R            | 2,7   |
| CH <sub>3</sub> -C-OH   | 1,15 - 1,3 | CH <sub>2</sub> -C=C    | 2,1 - 2,3 | CH-Ar              | 3     |
| CH <sub>3</sub> -C=C    | 1,6        | CH <sub>2</sub> -CO-R   | 2,4       | CH-CO-Ar           | 3,3   |
| CH <sub>3</sub> -CO-R   | 2,1 - 2,2  | CH <sub>2</sub> -Ar     | 2,6 - 2,7 | CH-OH              | 3,9   |
| CH <sub>3</sub> -Ar     | 2,3        | CO-CH <sub>2</sub> -CO  | 3,4 - 3,6 | CH-Cl              | 4,2   |
| CH <sub>3</sub> -O-R    | 3,3        | CH <sub>2</sub> -Cl     | 3,6       | CH-NO <sub>2</sub> | 4,7   |

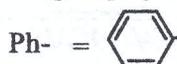
| Protons relatifs aux liaisons multiples | δ ppm     |
|---|-----------|
| ArH                                     | 6-9       |
| RCOH (aldéhyde)                         | 9,4-10    |
| ArCOH (aldéhyde)                        | 9,7-10,5  |
| RCO <sub>2</sub> H (acide carboxylique) | 10,2-12,4 |

**Table de données de spectroscopie Infra-Rouge**

| Groupement | Liaison    | Nombre d'ondes (cm <sup>-1</sup> ) |
|------------|------------|------------------------------------|
| Alcools    | OH libre   | 3650-3590                          |
| Alcools    | OH associé | 3400-3200                          |
| Aldéhydes  | C=O        | 1740-1720                          |
| Cétones    | C=O        | 1725-1705                          |

**Remarque :**

1- Dans tout le sujet la notation Ph correspond au groupe phényle :

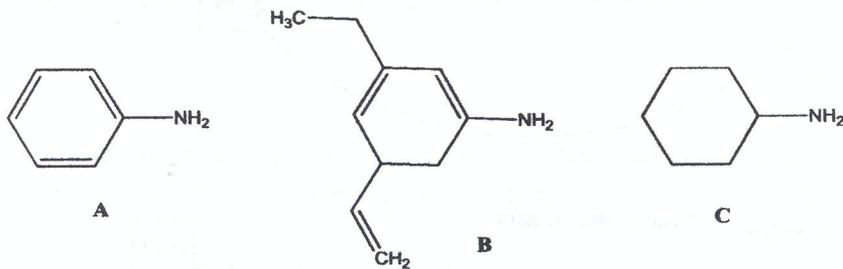


2- Les numéros atomiques : H (Z=1), C (Z=6), N (Z=7), O (Z=8), Br (Z=35).

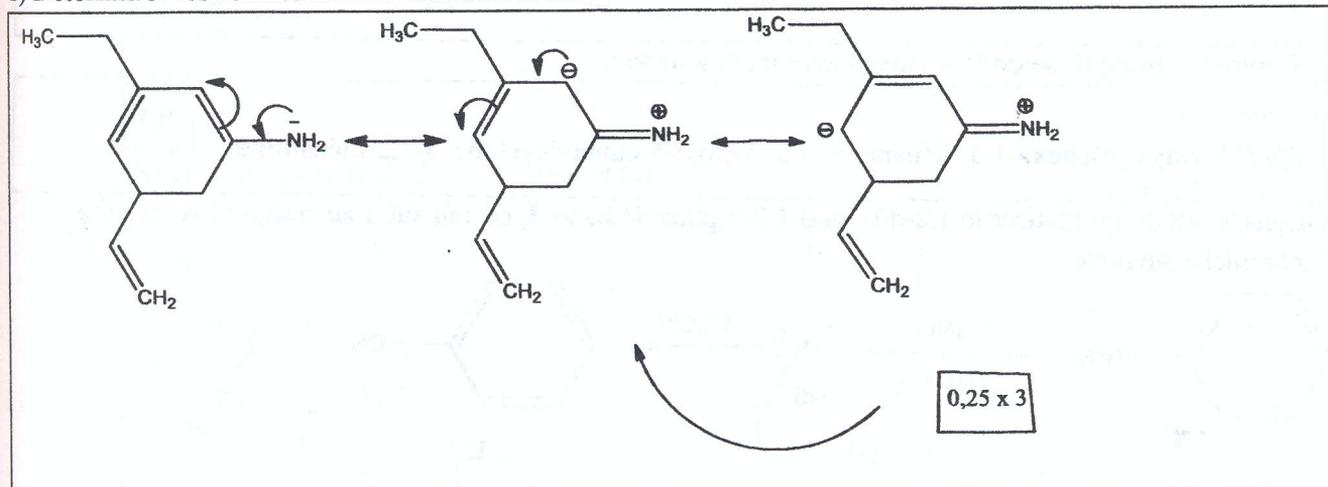
*Lire entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.*

**Problème 1**

On considère les trois amines suivantes :

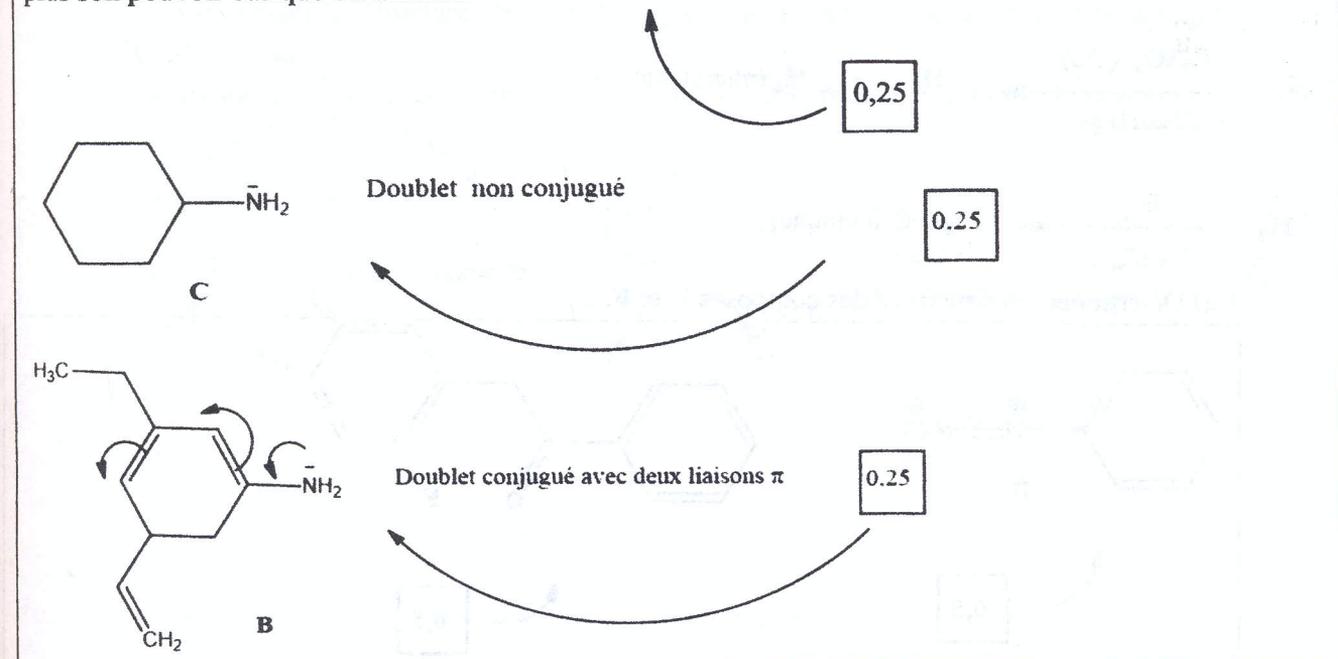


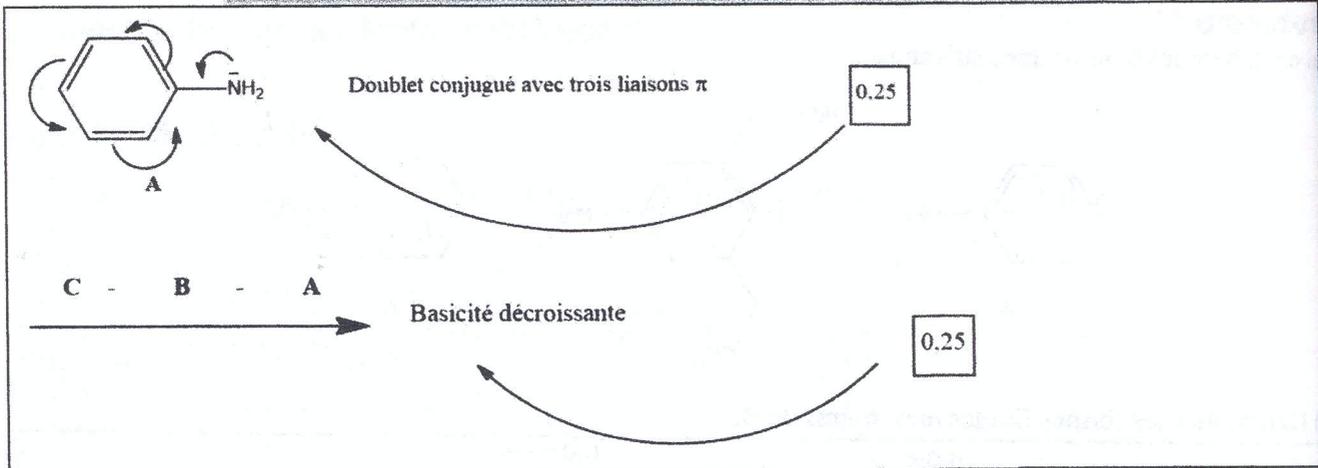
1) Déterminer les formes limites mésomères de B.



2) Classer ces trois amines, selon l'ordre de basicité décroissant. La réponse doit être justifiée.

La conjugaison du doublet de l'atome d'azote, affecte son pouvoir basique, plus ce doublet est conjugué et plus son pouvoir basique est affaibli.

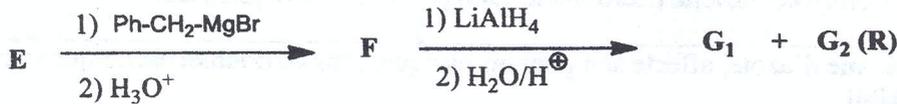
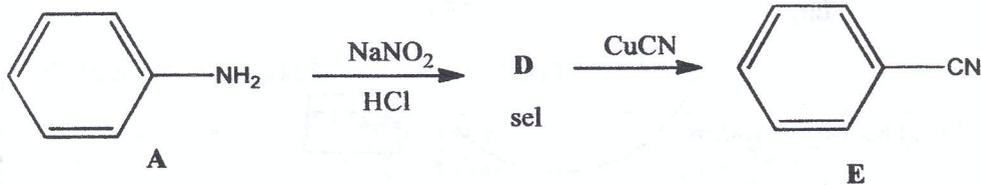




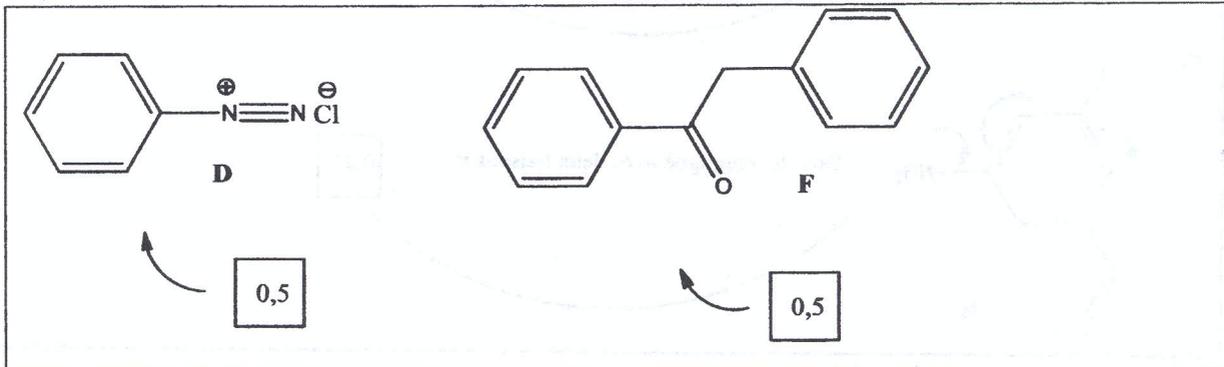
3) Nommer l'amine B, selon la nomenclature internationale.

3-éthyl-5-vinylcyclohexa-1,3-diénamine ou 3-éthyl-5-éthénylcyclohexa-1,3-diénamine 0,5

4) Dans le but de synthétiser le 1,2-dibromo-1,2-diphényléthane I, on fait subir au composé A, la suite réactionnelle suivante :



4-a) Déterminer les structures des composés D et F.

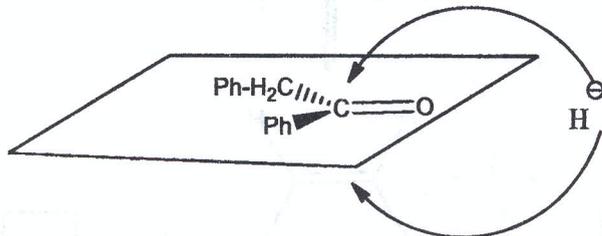


4-b) Quelle est la configuration absolue du carbone asymétrique du composé  $G_1$  ? Justifier et en déduire les structures spatiales de CRAM de  $G_1$  et  $G_2$ .

Le carbone asymétrique de  $G_2$  étant configuré « R », celui de  $G_1$  est donc configuré « S ».

0,25

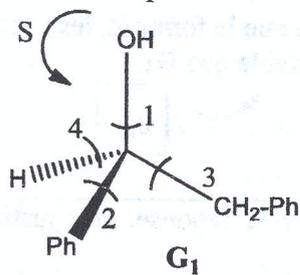
Justification : Ceci est dû à l'addition nucléophile de l'ion hydrure  $H^-$ , provenant de  $LiAlH_4$ , qui est réalisée sur les deux faces du plan  $SP_2$  de la cétone F :



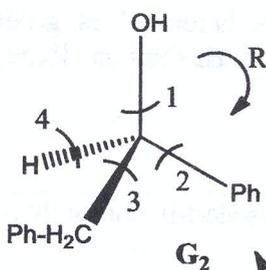
0,5

Justification avec ou sans schéma

Structures spatiales de CRAM de  $G_1$  et  $G_2$  :



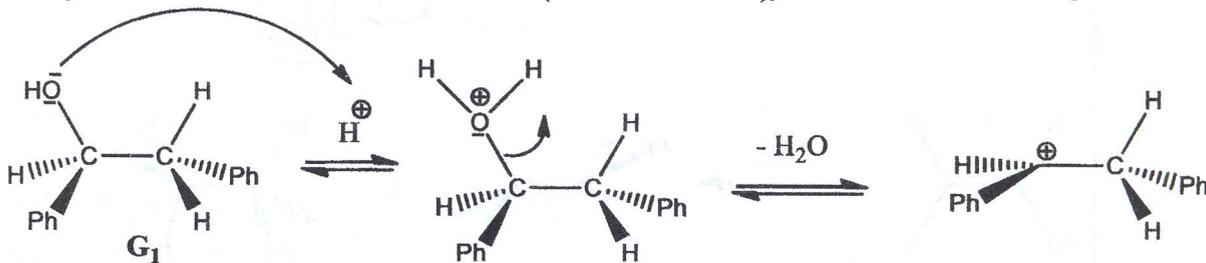
0,5

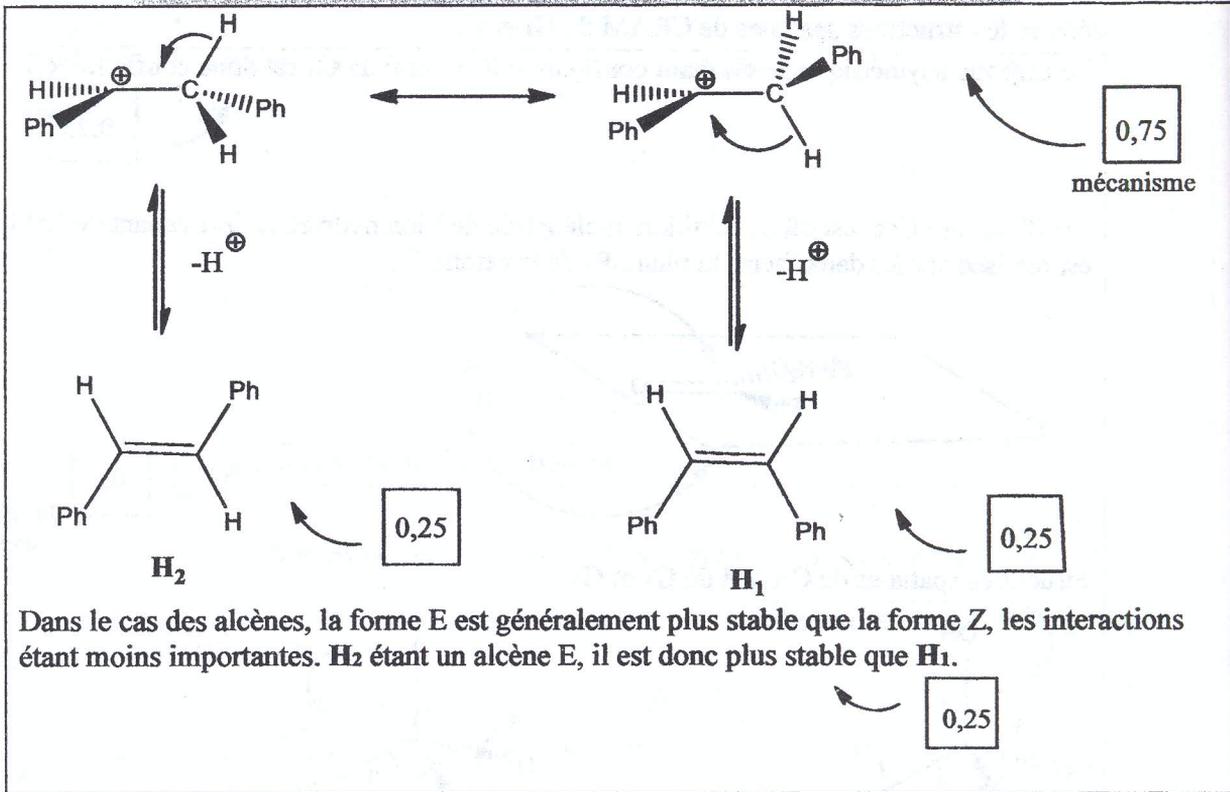


0,5

4-c) Déterminer les structures de  $H_1$  et  $H_2$  à partir du mécanisme de la réaction et expliquer pourquoi  $H_2$  est plus stable.

Déshydratation en milieu acide, dans ce cas (alcool secondaire), c'est une élimination  $E_1$





4-d) Le composé I possède-t-il une activité optique ? Justifier la réponse. (La justification doit comprendre un schéma).

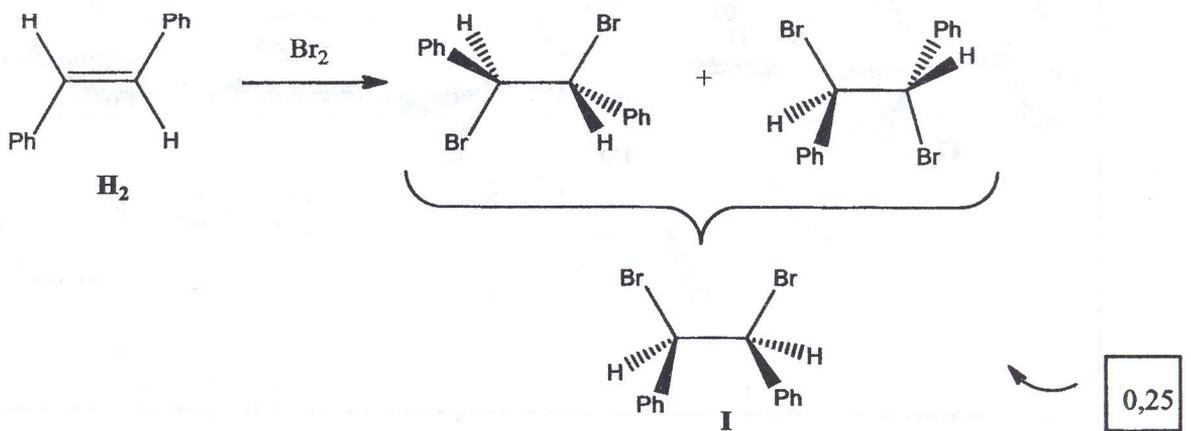
Non I est optiquement inactif

0,25

Justification :

L'addition de  $Br_2$  sur l'alcène  $H_2$ , est une addition anti, qui conduit dans ce cas à un composé unique I achiral (forme méso), donc sans aucune activité optique.

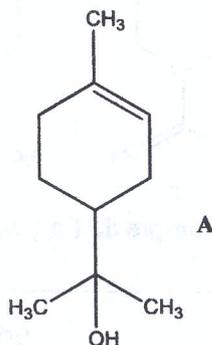
0,25



**Problème 2**

Les terpénols sont des structures extraites des huiles essentielles de plusieurs plantes, comme les pins, la lavande, etc...

L'un des terpénols, l' $\alpha$ -terpinéol A, est extrait de l'huile essentielle de pin. Il se caractérise par une odeur agréable de lilas et a pour structure :



1) Le composé A est-il chiral ? Justifier.

A

A est chiral car il possède un carbone asymétrique

0,25

chiralité

0,25

justification

2) L'un des énantiomères de A, est le (S) -  $\alpha$  -terpinéol A<sub>1</sub>. C'est le plus répandu dans l'huile essentielle de pin. Donner la représentation de Cram de A<sub>1</sub> et justifier la configuration absolue de son carbone asymétrique.

A<sub>1</sub>

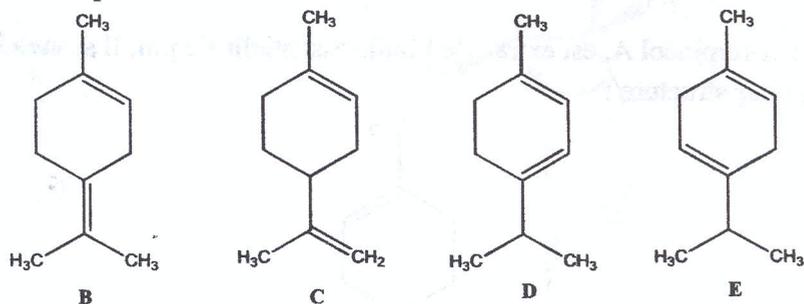
0,25

représentation de Cram

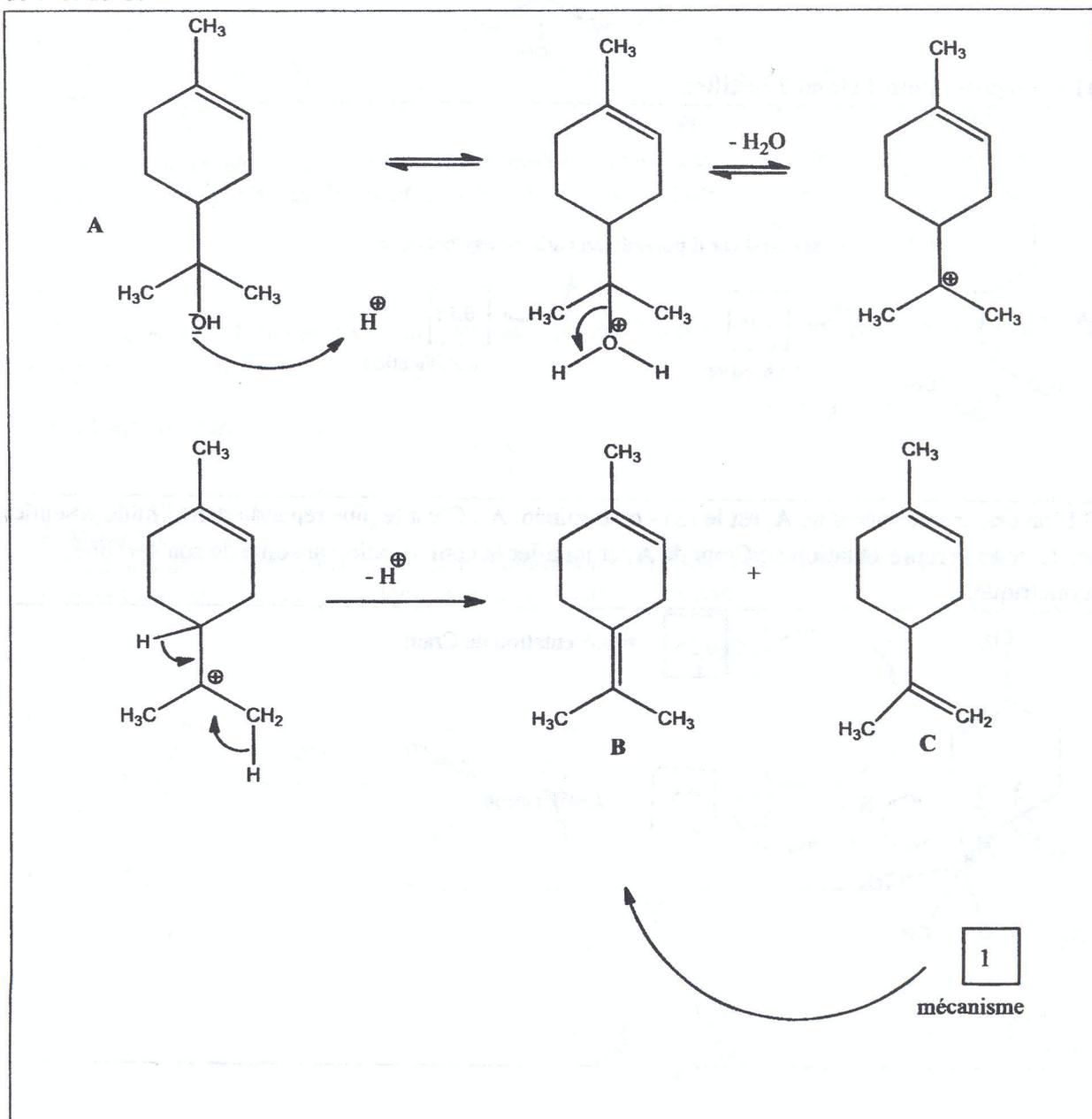
0,5

Justification

3) Expérimentalement, la déshydratation en milieu acide et à chaud, de l' $\alpha$ -terpinéol A, conduit à plusieurs alcènes dont principalement les quatre suivants :

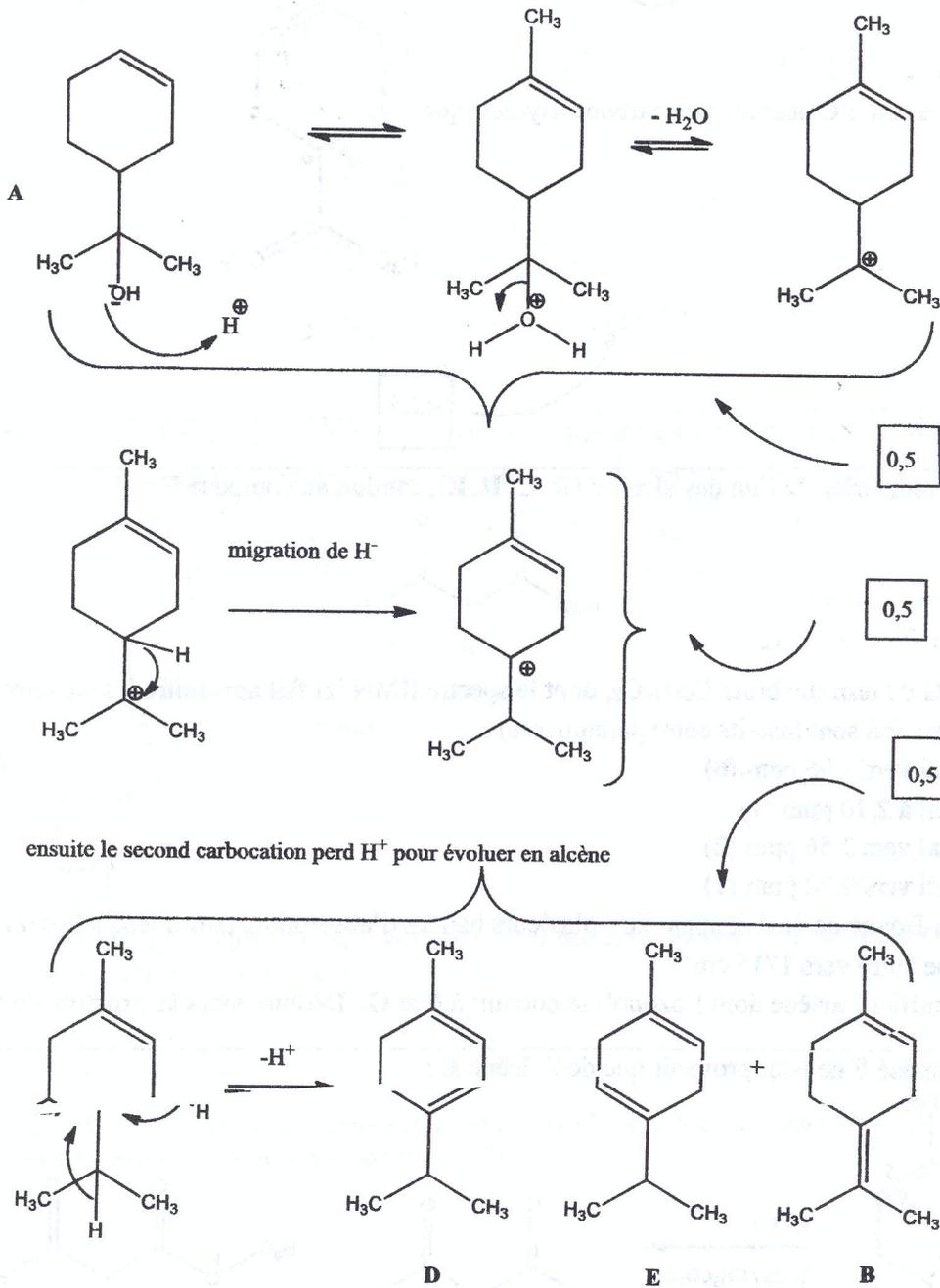


3-a) Proposer un mécanisme (sans tenir compte de l'aspect stéréochimique), expliquant l'obtention de B et de C.



3-b) Proposer un mécanisme expliquant la formation de D et E.

La seule possibilité correspondant à la formation de D et E, est un réarrangement du carbocation, par migration de H<sup>+</sup>



3-c) Indiquer parmi ces quatre alcènes (B, C, D, E) ceux qui sont chiraux. Justifier.

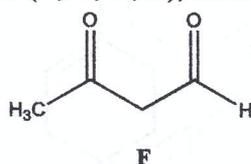
Seul l'alcène C est chiral 0,25

Justification : C possède une carbone asymétrique

**C**

0,25

4) L'ozonolyse réductrice de l'un des alcènes (B, C, D, E), conduit au composé F



et au composé G de formule brute  $C_6H_{10}O_2$ , dont le spectre RMN  $^1H$  fait apparaître les signaux suivants (les rapports d'intégration sont inscrits entre parenthèses) :

- Un signal vers 1,06 ppm (6)
- Un signal à 2,70 ppm (1)
- Un signal vers 3,56 ppm (2)
- Un signal vers 9,72 ppm (1)

Le spectre Infra-Rouge de G, fait apparaître plusieurs bandes d'absorption, parmi lesquelles une bande vers  $1730\text{ cm}^{-1}$  et une autre vers  $1715\text{ cm}^{-1}$

4-a) Identifier l'alcène dont l'ozonolyse conduit à F et G. Déduire alors la structure de G.

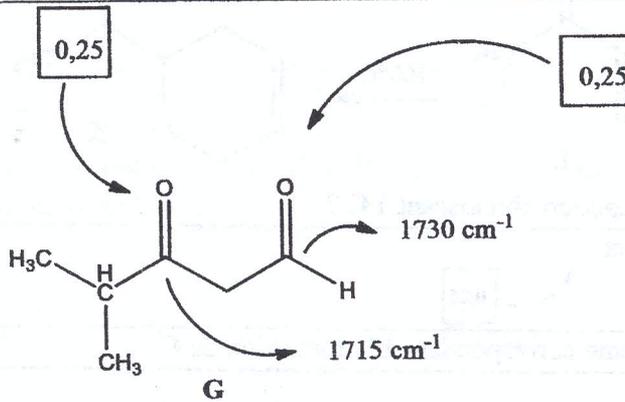
Le composé F ne peut provenir que de l'alcène E :

**E** **F** **G**

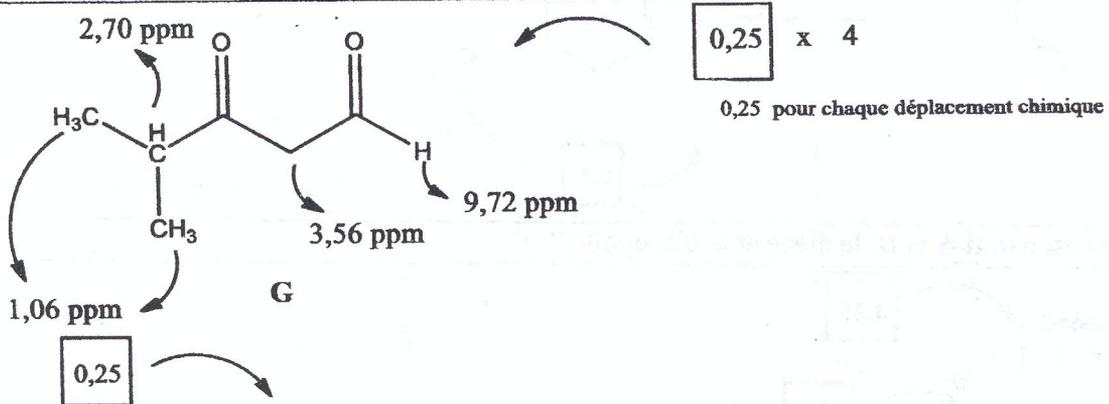
0,5 0,5

4-b) Indiquer à quoi correspondent les deux bandes d'absorption du spectre Infra-Rouge.

1715  $\text{cm}^{-1}$  bande correspondant à une cétone  
 1730  $\text{cm}^{-1}$  bande correspondant à un aldéhyde



4-c) Attribuer le déplacement chimique relatif à chaque groupe de protons de la molécule G et indiquer la multiplicité (singulet, doublet,...) des signaux apparaissant vers 1,06 ppm et 2,70 ppm.



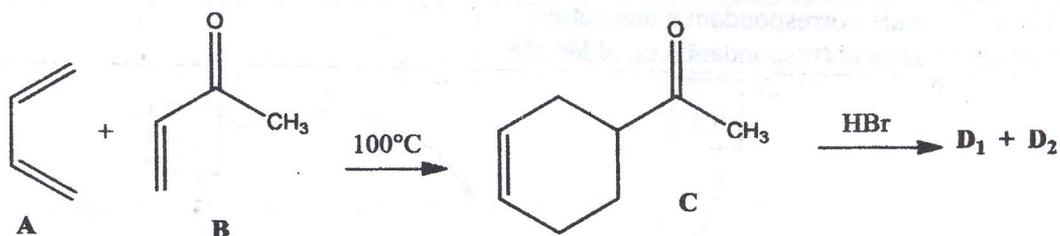
Le signal correspondant à 1,06 est relatif aux protons des deux groupes méthyles couplés avec CH donc il apparait sous la forme d'un doublet.



Le signal correspondant à 2,70 correspond à au CH couplé avec deux groupes méthyle (six protons), donc il apparait sous la forme d'un multiplet (septuplé).

## Problème 3

On considère la suite réactionnelle suivante qui conduit aux composés  $D_1$  et  $D_2$  :

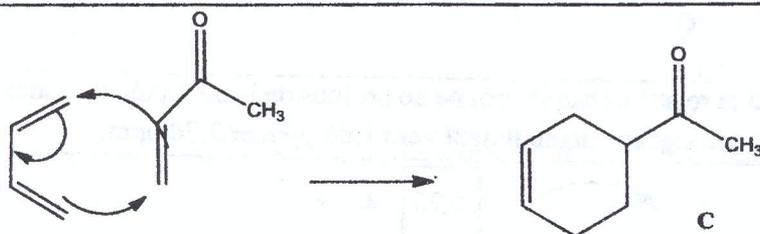


1) Quel est nom de la réaction aboutissant à C ?

Réaction de Diels Alder

0,25

2) Proposer un mécanisme correspondant à la formation de C.



0,5

3) Quel est parmi A et B, le diène et le diénophile ?

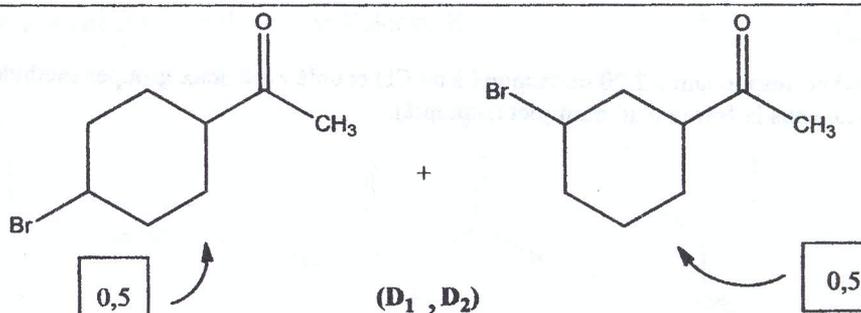
A le diène.

0,25

B le diénophile

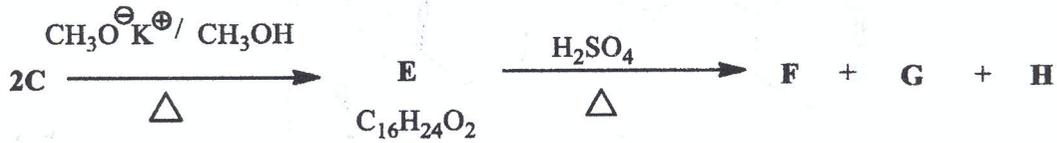
0,25

4) Donner les structures semi-développées de  $D_1$  et  $D_2$ .

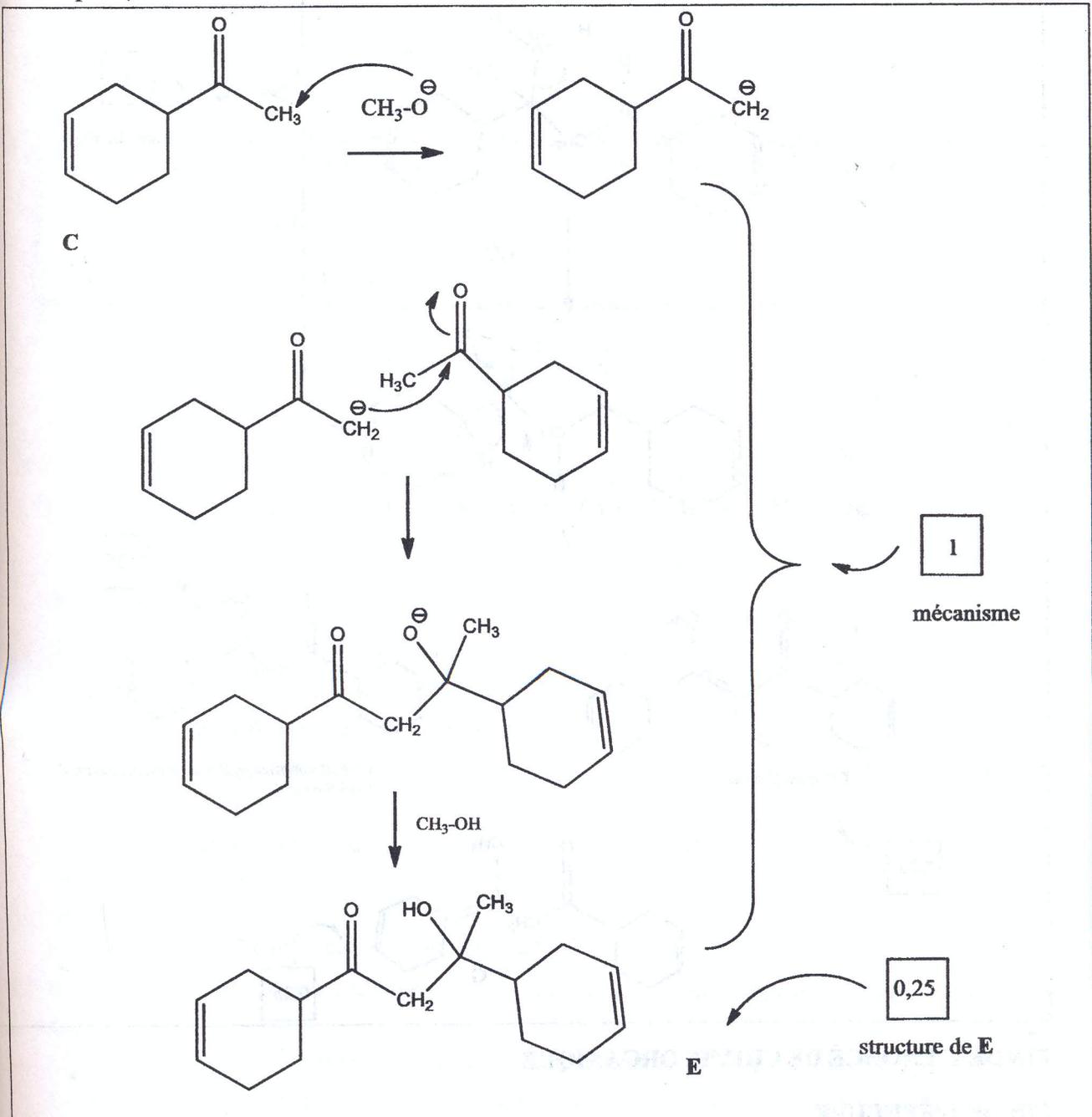


Il n'est pas demandé d'indiquer lequel est  $D_1$  et lequel est  $D_2$ .

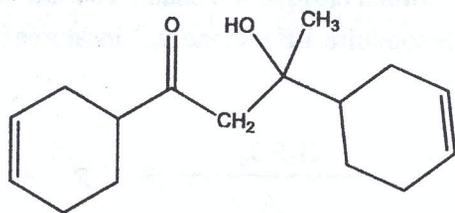
5) La condensation de deux moles de C en milieu basique et à chaud, conduit au composé E qui se déshydrate facilement en milieu acide pour conduire à F (cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée), G et H (produit minoritaire) :



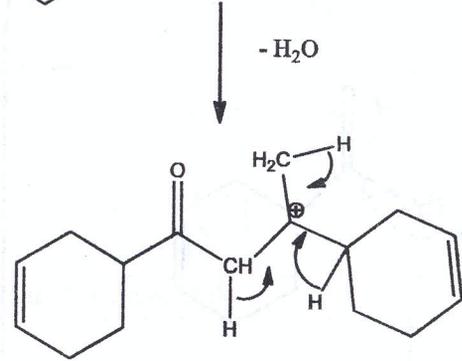
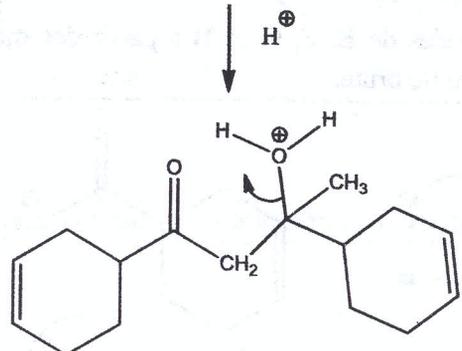
Déterminer les formules semi développées de E, F, G et H à partir des mécanismes de leurs formations, sachant que F, G et H ont la même formule brute.



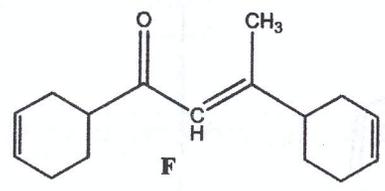
Ensuite la crotonisation :



E

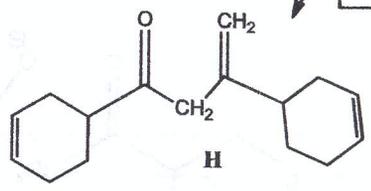


1  
mécanisme



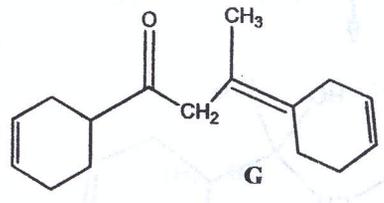
Cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée

0,25



Produit mineuritaire, alcène le moins substitué (anti-Saytzev)

0,25



0,25

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

FIN DE L'ÉPREUVE