

## Instructions

- *Cette épreuve comporte 14 pages + 2 pages vide.*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *L'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*
- *Tout calcul doit être précédé d'une expression littérale.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec une unité fautive ne seront pas comptabilisés.*
- *En cas de besoin utiliser la page vide en fin de cahier. Dans ce cas, il faut le signaler dans la case allouée à la réponse remise en fin de cahier.*
- *Si au cours de l'épreuve, un candidat repère ce qui lui semble être une erreur d'énoncé, il la signale sur sa copie et poursuit sa composition en indiquant les raisons des initiatives qu'il est amené à prendre.*

**LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES  
NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ..., 16 sur 16.**

# Concours Physique et Chimie Chimie inorganique

## 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 gaz sont considérés comme parfaits.

### Notations :

- $x_i$  : la fraction molaire de « i » dans la phase liquide.
- $y_i$  : la fraction molaire de « i » en phase vapeur.
- $p_i^\sigma$  : pression de vapeur saturante de « i ».
- $\mu_i^\phi$  : potentiel chimique du constituant « i » dans la phase  $\phi$ .
- L'exposant \* signifie corps pur.
- ESH : électrode standard à hydrogène.

### Constantes physiques :

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

**Formules brutes** : cyclohexane =  $(C_6H_{12})$  ; acétate d'éthyle =  $(C_4H_8O_2)$ .

### Données numériques :

- Masse molaire atomique (en  $\text{g.mol}^{-1}$ ) de : C = 12,00 .
- Rayon covalent (pm) : C = 71.

### Les paramètres de l'équation d'Antoine :

Numéro repère	Composé	$\alpha$	$\beta$	$\kappa$
(1)	Cyclohexane	15,75	2766,63	-50,50
(2)	Acétate d'éthyle	16,15	2790,50	-57,15

### À 298K,

- Potentiels chimiques standard

Entité	Ba(sd)	Ba <sup>2+</sup>	Ba(OH) <sub>2</sub> • 8H <sub>2</sub> O(sd)	BaO <sub>2</sub> (sd)	H <sub>2</sub> O(liq)	HO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>
$\mu_i^\ominus$ (kJ.mol <sup>-1</sup> )	0	-561,0	-2794,4	-582,4	-237,2	-157,3	0

- Potentiels standard d'électrodes (à pH = 0)

Couple	$H^+ / H_{2(g)}$	$Ba^{2+} / Ba_{(sd)}$	$BaO_{2(sd)} / Ba(OH)_2 \bullet 8H_2O$
$E^\ominus$ (Ox / red) / en (V / ESH)	0	-2,91	1,63
Couple	$BaO_{2(sd)} / Ba^{2+}$		$Ba(OH)_2 \bullet 8H_2O / Ba_{(sd)}$
$E^\ominus$ (Ox / red) / en (V / ESH)	2,35		-2,19

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

### Conversions :

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

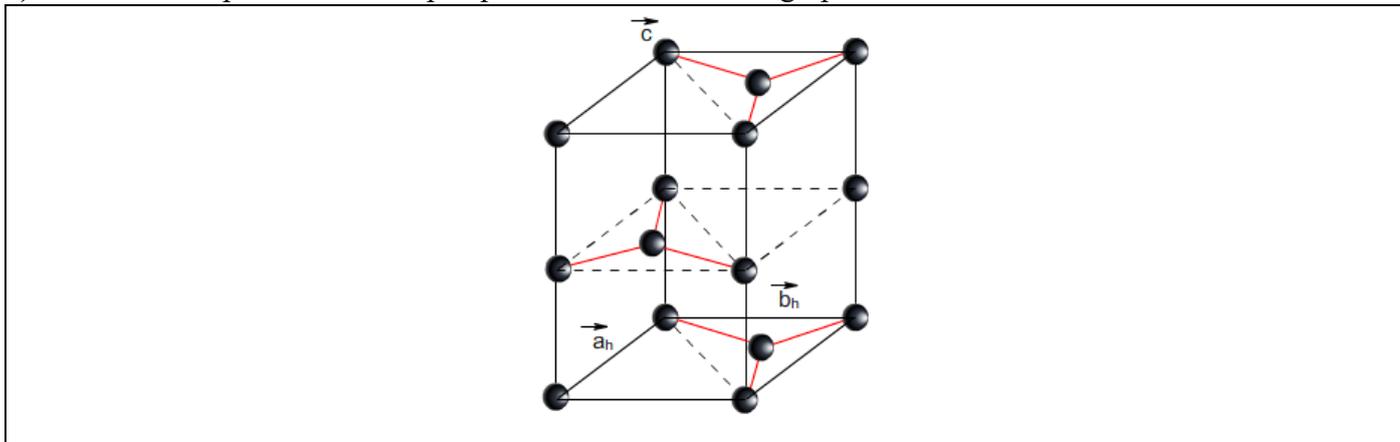
$$1 \text{ bar} = 750 \text{ mmHg}$$

$$\text{Unité : [J.C}^{-1}] = [\text{Volt}]$$

## Problème : cristallographie

Le carbone graphite «  $C_{\text{gra}}$  » possède une structure en feuillets, la distance entre les plans d'empilement est de 335 pm.

1) Donner une représentation en perspective de la maille du graphite et de son contenu.



2) Quelle est la nature des liaisons entre les atomes de carbone proches voisins :

- D'un même feuillet ?

L'atome de carbone est tétravalent. Chaque atome de carbone présente 4 liaisons covalentes. Dans un feuillet chaque atome de carbone présente 2 liaisons simples et une double. Les électrons de la double liaison sont délocalisés sur tout le plan.

- De deux feuillets voisins ?

La cohésion entre ces feuillets est assurée par les forces de Van der Waals.

3) Donner les coordonnées réduites des atomes de carbone dans cette structure.

Les coordonnées réduites des atomes «  $C_{\text{gra}}$  » sont :  $(0,0,0)$  ;  $(0,0,1/2)$  ;  $(1/3,2/3,0)$  et  $(2/3,1/3,1/2)$ .

4) Définir, puis déterminer le motif dans cette structure.

Le motif est la plus petite entité chimique qui par translations permises génère la totalité de la maille et par conséquent tout le réseau cristallin

→ Il est formé par quatre atomes de coordonnées  $(0a,0b,0c)$  ;  $(0a,0b,1/2c)$  ;  $(1/3a,2/3b,0c)$  et  $(2/3a,1/3b,1/2c)$ .

5) Quel est le mode de réseau ? Justifier la réponse.

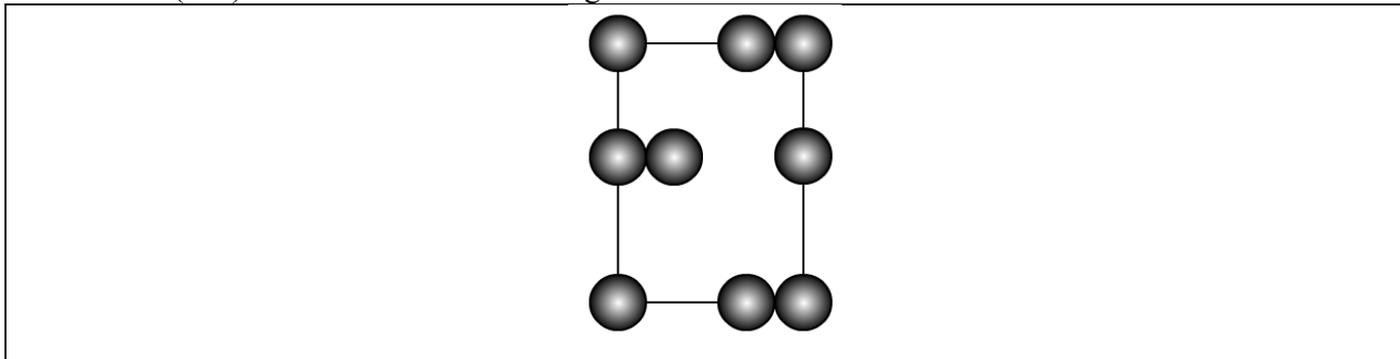
Le mode est P : car seule les translation  $\vec{a}$ ,  $\vec{b}$ ,  $\vec{c}$  permettent de générer tout le réseau.

D'après les réseaux de Bravais le système hexagonal contient un seul mode qui est le mode P.

6) Quelle est la coordinence du graphite ?

La coordinence du graphite est 3, car chaque atome possède 3 atomes proches voisins.

7) Représenter la trace des atomes de «  $C_{\text{gra}}$  » contenus dans le premier plan après celui passant par l'origine de la famille (110). Préciser clairement la tangence entre les atomes.



8) Donner l'expression du paramètre « a » de la maille, en fonction du rayon de l'atome de carbone  $R_c$ .

$$a = b = 4 \times R_c \times \cos\left(\frac{\pi}{6}\right) = 4 \times R_c \times \frac{\sqrt{3}}{2} = 2 \times \sqrt{3} \times R_c$$

9) Donner l'expression puis calculer

9-a) la compacité de la structure.

$$\zeta = \frac{n_{atom}(C) \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_c^3}{V_{maille}}$$

$$V_{maille} = a^2 \times c \times \sin\left(\frac{2\pi}{3}\right) = \left( (2 \times \sqrt{3} \times R_c)^2 \times c \times \frac{\sqrt{3}}{2} \right) = 6 \times \sqrt{3} \times R_c^2 \times c \text{ et } c = 2 \times h = 2 \times 335 = 670 \text{ pm}$$

$$\zeta = \frac{4 \times \frac{4}{3} \times \pi \times R_c^3}{6 \times \sqrt{3} \times R_c^2 \times c} = \frac{8 \times \pi \times R_c}{9 \times \sqrt{3} \times c} = \frac{8 \times \pi \times 71}{9 \times \sqrt{3} \times (670)} = 0,17$$

9-b) la masse volumique du carbone graphite solide.

La masse volumique s'écrit :  $\rho = \frac{n_{atom}(C) \times M_C}{N_A \times V_{maille}} = \frac{n_{atom}(C) \times M_C}{N_A \times 6 \times \sqrt{3} \times R_c^2 \times c}$

$$\rho = \frac{4 \times 12}{6,02 \times 10^{23} \times 6 \times \sqrt{3} \times (77 \times 10^{-10})^2 \times 670 \times 10^{-10}} = 1,93 \text{ g.cm}^{-3}$$

## Problème : équilibres de phases

### Partie 1 : corps purs

1) Donner la relation de Clapeyron associée à la courbe de vaporisation d'un corps pur. Donner la signification des termes qui apparaissent dans cette relation.

$$\frac{dp^\sigma}{dT} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{T \times (V_m^{*,\text{vap}} - V_m^{*,\text{liq}})}$$

$\Delta_{\text{vap}} H_m^*$  : enthalpie molaire de vaporisation.

T : température de vaporisation

$V_m^{*,\text{vap}}$  : volume molaire du corps pur dans la phase vapeur.

$V_m^{*,\text{liq}}$  : volume molaire du corps pur dans la phase liquide

2) Un très grand nombre de relations ont été proposées pour représenter l'évolution de la pression de vapeur saturante d'un corps pur liquide avec la température ; elles se distinguent par l'étendue du domaine couvert, leur aptitude à permettre une extrapolation fiable à l'extérieur de ce domaine, en particulier vers les faibles températures. Parmi ces relations :

2-a) La fonction de **type (A)** :  $\text{Ln}(p^\sigma) = E + \frac{F}{T}$  où E et F sont deux constantes, la pression est exprimée en mmHg et la température en Kelvin.

i) Montrer ; en donnant les approximations utilisées ; que la pression de vapeur saturante  $p^\sigma$  d'un corps pur est une fonction de la température de **type (A)**.

**Les approximations utilisées :**

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^* = \text{cte}$$

$$V_m^{*,\text{vap}} \gg V_m^{*,\text{liq}} \Rightarrow V_m^{*,\text{vap}} - V_m^{*,\text{liq}} \approx V_m^{*,\text{vap}}$$

Le gaz se comporte comme un gaz parfait :  $V_m^{*,\text{vap}} = \frac{R \times T}{p^\sigma}$

$$\left( \frac{dp^\sigma}{dT} \right)_{\text{vap}} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R \times T^2} \times p^\sigma$$

$$\int_{p_1^\sigma}^{p_2^\sigma} \left( \frac{dp^\sigma}{p^\sigma} \right) = \int_{T_1}^{T_2} \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \times \frac{dT}{T^2}$$

Au voisinage de  $T_{\text{vap}}^\ominus$  :

$$\int_{p^\ominus}^{p^\sigma} \left( \frac{dp^\sigma}{p^\sigma} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \times \int_{T_{\text{vap}}^\ominus}^T \frac{dT}{T^2}$$

$$\text{Ln} \left( \frac{p^\sigma}{p^\ominus} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \times \left[ \frac{1}{T_{\text{vap}}^\ominus} - \frac{1}{T} \right]$$

$$\text{Ln}(p^\sigma) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R \times T_{\text{vap}}^\ominus} - \frac{\left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \right)}{T} + \text{Ln}(p^\ominus)$$

ii) Identifier les constantes E et F, puis donner leurs équations aux dimensions.

$$E = \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R \times T_{\text{vap}}^\ominus} + \text{Ln}(p^\ominus) \quad \text{Sans unité}$$

$$F = - \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H_m^*}{R} \right) \quad \text{Unité K}$$

2-b) La fonction de type (B) appelée équation d'Antoine:  $\ln(p^\sigma) = \alpha - \frac{\beta}{\kappa + T}$ . Dans cette équation, la pression est exprimée en mmHg et la température en Kelvin.

Cette relation permet d'atteindre une excellente précision pour des intervalles de pressions toujours aux environs de la pression atmosphérique.

Sachant que les pressions de vapeurs saturantes de cyclohexane (1) et d'acétate d'éthyle (2) liquides suivent la relation d'Antoine, déterminer la température de vaporisation de chacun des deux constituants (1) et (2) sous la pression 0,15 bar.

$$T = \frac{\beta}{\alpha - \ln(p^\sigma)} - \kappa$$

$p^\sigma = 0,15 \text{ bar} = 112,5 \text{ mmHg}$

**Pour le cyclohexane (1) :**

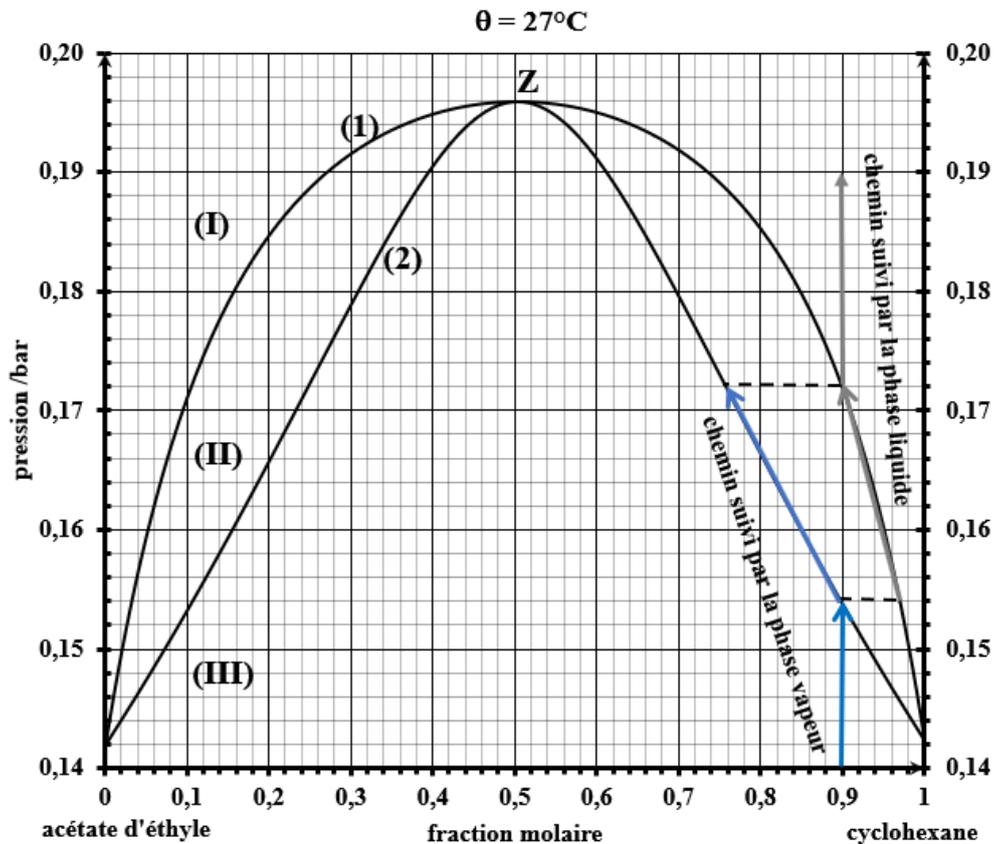
$$T_1^{\text{vap}} = \frac{2766,63}{15,75 - \ln(112,5)} + 50,50 = 301,39 \text{ K} \Rightarrow \theta_1^{\text{vap}} = 28,25^\circ \text{C}$$

**Pour l'acétate d'éthyle (2) :**

$$T_2^{\text{vap}} = \frac{2790,50}{16,15 - \ln(112,5)} + 57,15 = 301,35 \text{ K} \Rightarrow \theta_2^{\text{vap}} = 28,20^\circ \text{C}$$

**Partie 2 : diagrammes binaires**

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases liquide-vapeur du binaire cyclohexane (1) – acétate d'éthyle (2) à 27°C.



1) Indexer totalement le diagramme

<p><b>Domaine (I) :</b> liquide  <b>Domaine (II) :</b> liquide=vapeur  <b>Domaine (III) :</b> vapeur</p>	<p><b>Courbe (1) :</b> courbe de bulle (vaporisation).  <b>Courbe (2) :</b> courbe de Rosée  <b>Z :</b> point azéotrope</p>
--	---

Année : 2019-20120

2) D'après le diagramme, les deux liquides (1) et (2) présentent-ils une miscibilité nulle, partielle ou totale ?

D'après l'allure du diagramme, les deux liquides sont miscibles en toutes proportions.

3) Les mélanges liquide entre (1) et (2) sont-ils idéaux ? Justifier la réponse.

Les mélanges (1)-(2) ne sont pas idéaux car :

- Pour les mélanges idéaux la courbe de vaporisation  $p = f(x_1)$  sera une droite (loi de Raoult).
- Présence de l'azéotrope

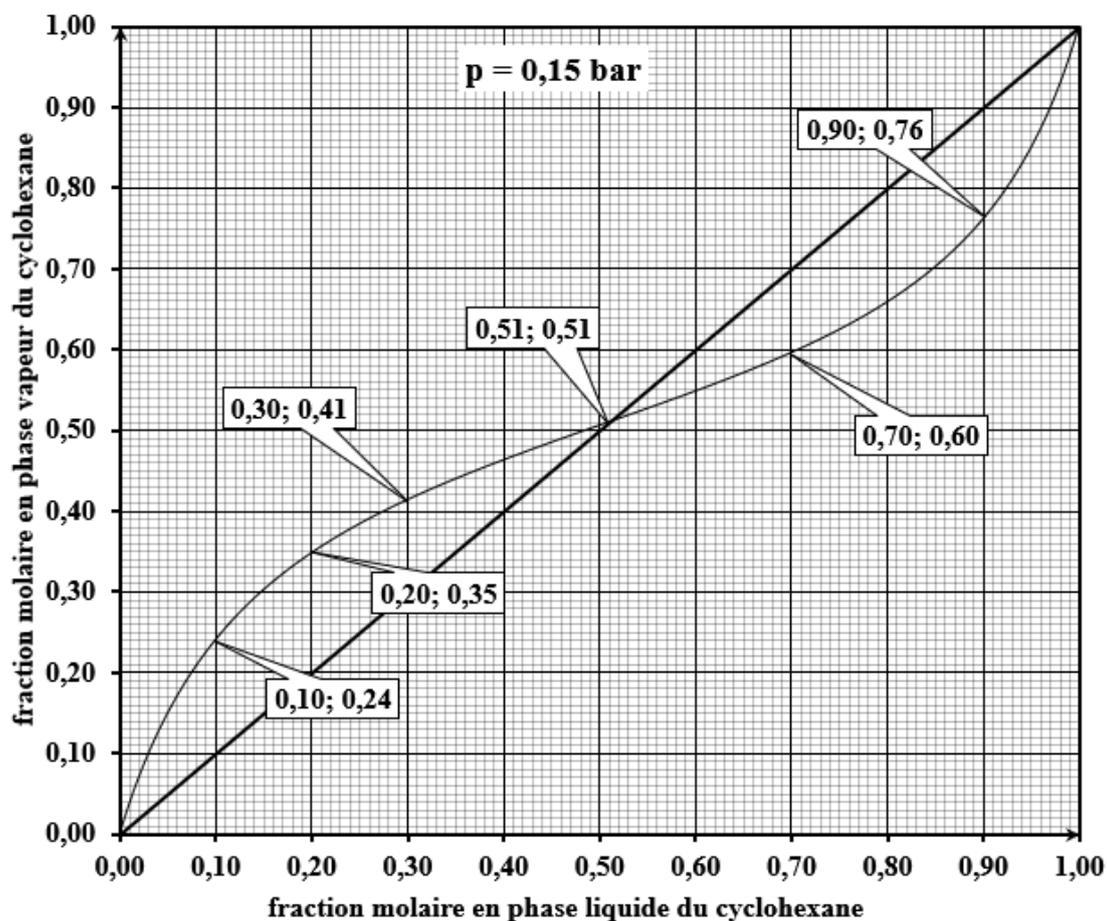
4) Les mélanges de (1) et (2) se font-ils avec absorption ou dégagement de chaleur ? Justifier la réponse.

Le diagramme présente un maximum de pression (azéotrope positive), c'est-à-dire écart positif par rapport à la loi de Raoult  $\rightarrow \Delta_{\text{mel}}H_m > 0 \rightarrow$  le système absorbe de la chaleur.

5) Citer au moins trois propriétés du mélange liquide dont le point représentatif est situé en Z.

- Le mélange bout à une température constante. Il se comporte comme un corps pur.
- La vapeur émise à l'équilibre a la même composition que le liquide  $(x_1)_z = (y_1)_z$
- La composition de l'azéotrope varie avec un changement de la température et/ou la pression.

6) En se basant sur le graphique ci-dessous  $y_1 = f(x_1)$ , déterminer les coordonnées  $((x_1)_z, (y_1)_z)$  du point représentatif du mélange situé en Z pour une pression  $p = 0,15$  bar.



Il suffit de tracer la droite  $x_1 = y_1 \rightarrow$  l'intersection avec la courbe donne la position de l'azéotrope  $x_1 = y_1 = 0,51$

7) Soit un mélange cyclohexane (1) -acétate d'éthyle (2) de composition 90% molaire en cyclohexane à la température 27°C. Ce mélange, initialement gazeux, est comprimé (on fait augmenter la pression).

7-a) À quelle pression apparaîtra la première goutte de liquide et quelle sera sa composition ?

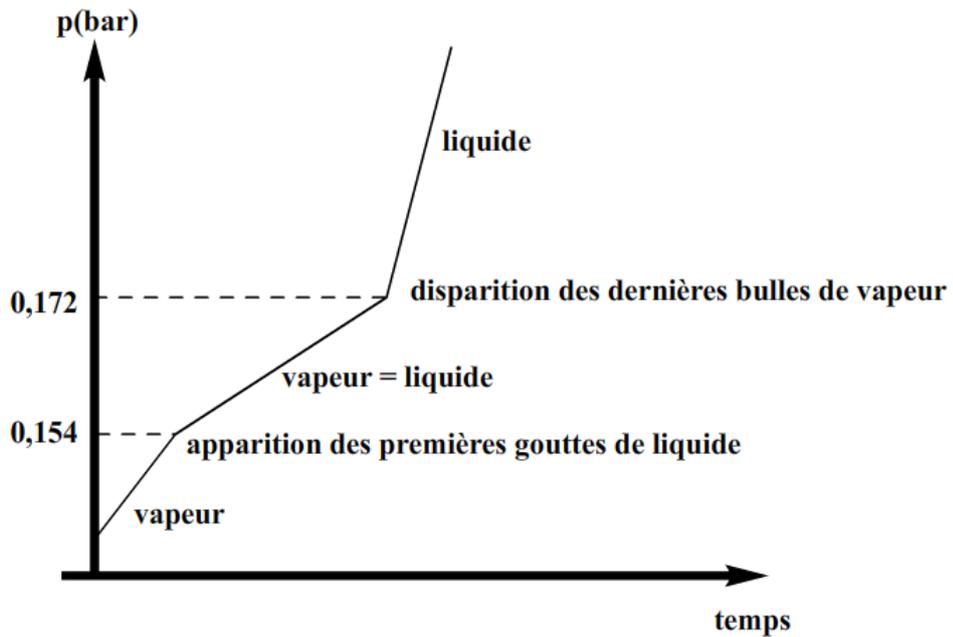
$$p = 0,154 \text{ bar}$$

$$x_1 = 0,97$$

7-b) Quelle sera la composition du gaz après avoir liquéfié 50 % du mélange initial ?

$$\text{À } p = 0,16 \text{ bar ; } n^L = n^V \rightarrow y_1 = 0,85$$

7-c) Tracer l'allure de la courbe d'analyse de pression, pour une compression isotherme de 0,14 bar jusqu'à 0,19 bar. Commenter les accidents thermiques aux points particuliers.

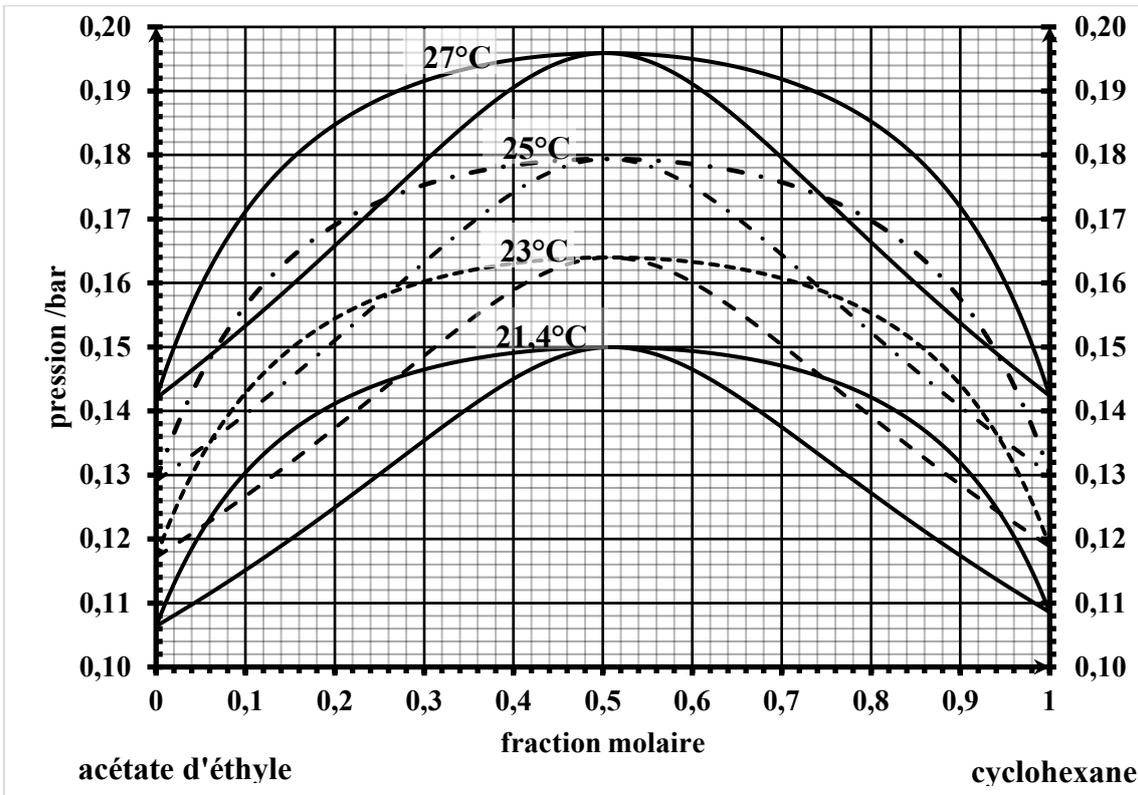


7-d) Représenter sur le diagramme par deux couleurs différentes les chemins suivis par les points représentatifs des phases liquide et vapeur au cours de cette compression.

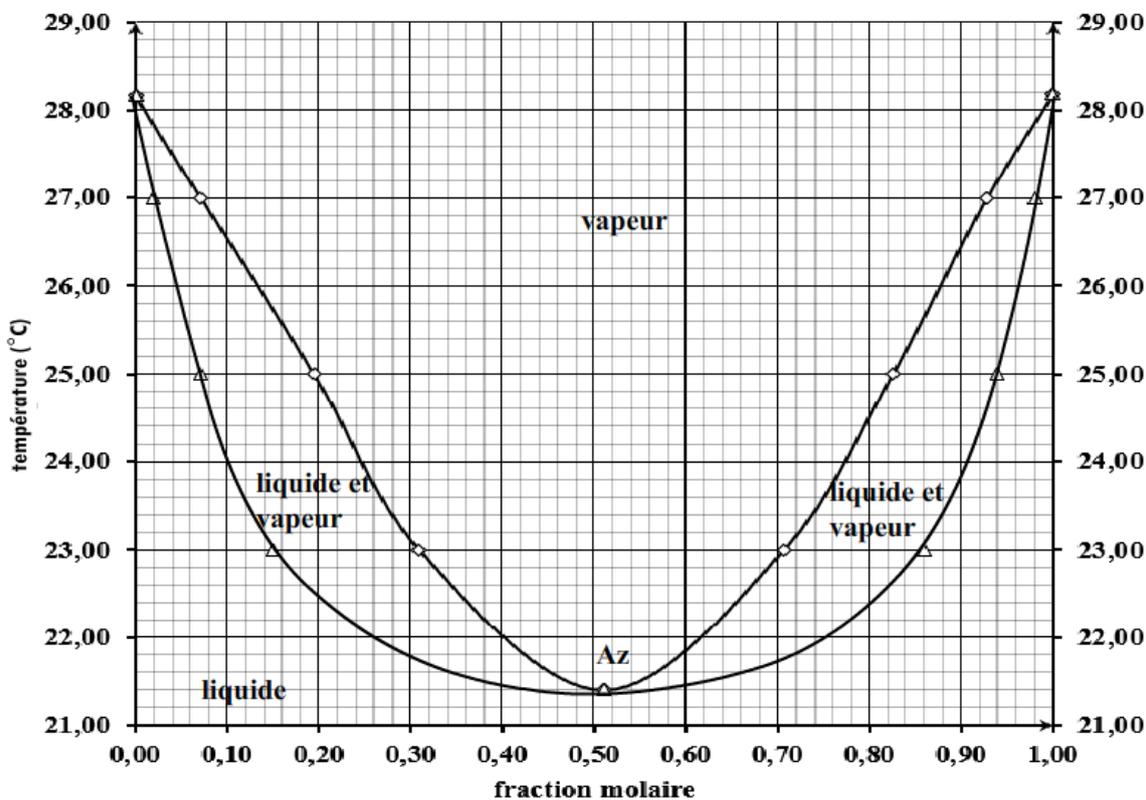
*À Répondre sur le diagramme page 6*

**Partie 3 : du diagramme isotherme au diagramme isobare**

1) En utilisant des informations de la figure ci-dessous et éventuellement quelques résultats obtenus dans les **parties 1 et 2**, tracer le plus précisément possible, le diagramme d'équilibre liquide-vapeur isobare du système binaire cyclohexane (1) et acétate d'éthyle (2) sous une pression de 0,15 bar.



**p = 0,15 bar**



Année : 2019-20120

2) Indiquer la nature des différentes phases présentes dans les domaines.

**À répondre sur le diagramme**

3) Lors de la distillation fractionnée d'un mélange cyclohexane (1) et acétate d'éthyle (2) à 20% molaire en cyclohexane.

**3-a)** Quelle température peut-on mesurer en tête de colonne ?

En tête de la colonne, on récupère le distillat qui est l'azéotrope sa température de vaporisation  $\theta_{az} = 21,4^{\circ}\text{C}$

**3-b)** Quelle est la composition du distillat et celle du résidu de la distillation ?

Le distillat de composition  $(x_1)_{AZ} = 0,51$ .  
Le résidu de la distillation est l'acétate d'éthyle pure.

## Problème : diagramme de Pourbaix

On se propose de construire le diagramme de Pourbaix du baryum à 298K et sous pression constante égale à 1 bar.

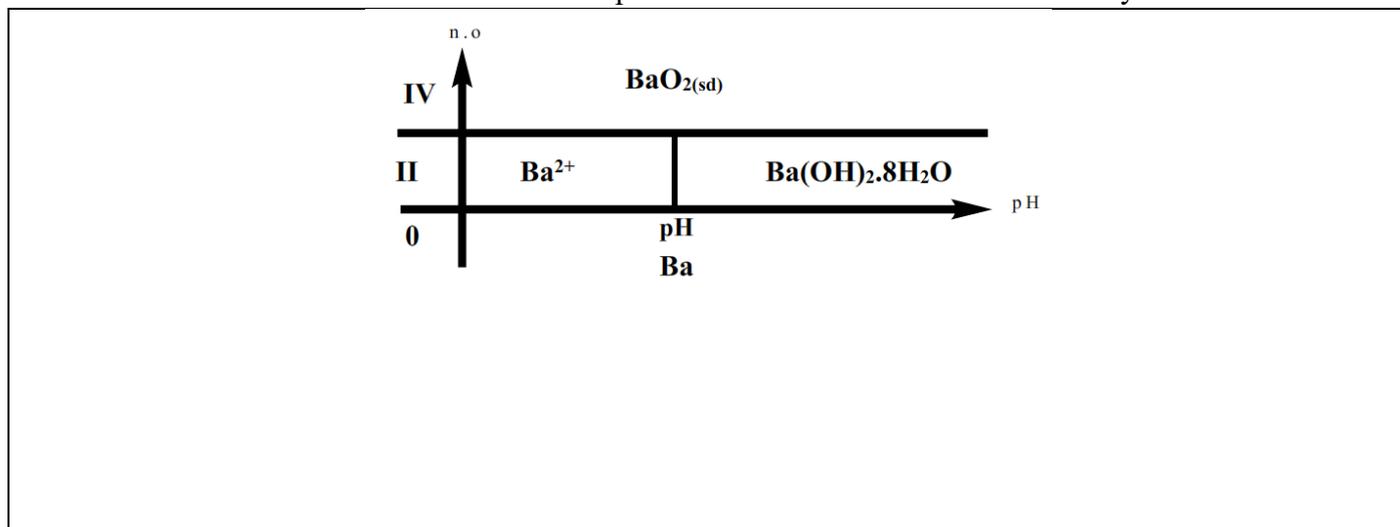
On considère seulement les entités chimiques suivantes :  $\text{Ba}_{(sd)}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(sd)}$  et  $\text{BaO}_{2(sd)}$ .

La concentration totale en élément dissous est égale à la concentration de trace  $C_{\text{tra}} = 10^{-1} \text{ mol.L}^{-1}$ .

Les potentiels d'électrodes font référence à l'électrode standard à hydrogène (ESH).

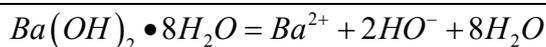
1) Donner le nombre d'oxydation de l'élément baryum dans les entités chimiques précédemment considérées.

Présenter les résultats dans un tableau ordonné par valeurs croissantes du nombre d'oxydation.



2)

2-a) Établir l'expression du produit de solubilité  $K_s$  du solide  $\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(sd)}$  en fonction des potentiels chimiques standards.



$$\text{À l'équilibre, } K_s = [\text{Ba}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2$$

$$\Delta_r G^\ominus = \sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus = -R \times T \times \text{Ln}(K_s)$$

$$\text{Ln}(K_s) = -\frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^\ominus}{R \times T} = \frac{\mu_{\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}_{(sd)}}^\ominus - \mu_{\text{Ba}^{2+}}^\ominus - 2 \times \mu_{\text{HO}^-}^\ominus - 8 \times \mu_{\text{H}_2\text{O}_{(liq)}}^\ominus}{R \times T}$$

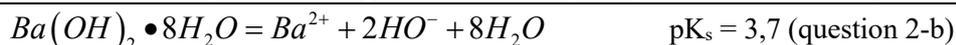
2-b) Calculer sa valeur.

Application numérique :

$$\text{Ln}(K_s) = \frac{-2794,40 + 561,00 + 2 \times 157,30 + 8 \times 237,20}{8,314 \times 10^{-3} \times 298} = -8,51$$

$$K_s = \text{Exp}(-8,51) = 2 \times 10^{-4} \rightarrow \text{p}K_s = 3,7$$

3)

**3-a) Établir** l'expression du pH de début de précipitation de  $Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O$  (sd).

$$\text{À l'équilibre, } K_s = [Ba^{2+}] \times [HO^-]^2$$

$$K_s = [Ba^{2+}] \times \left( \frac{K_e}{[H^+]} \right)^2$$

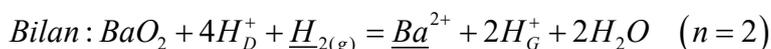
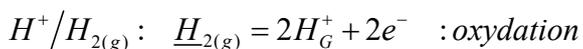
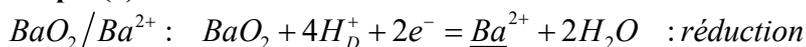
$$pH = pK_e - \frac{1}{2} \times (pK_s + \log_{10}([Ba^{2+}])))$$

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \times (3,7 + \log_{10}(C_{tra}))$$

**3-b) Calculer sa valeur****Application numérique :**

$$pH = 14 - \frac{1}{2} \times (3,7 - 1) = 12,65$$

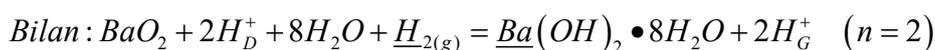
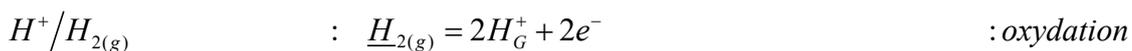
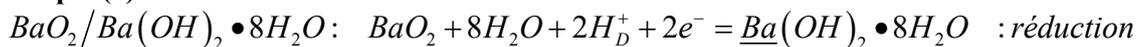
**4) Écrire** les équations bilans des réactions associées aux différents couples redox mis en jeu et exprimer leurs potentiels d'électrodes en fonction du pH.

**Couple (1)****Le potentiel d'électrode :**

$$E(BaO_2 / Ba^{2+}) = E^\ominus(BaO_2 / Ba^{2+}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( \frac{[H_D^+]^4}{[Ba^{2+}]} \right)$$

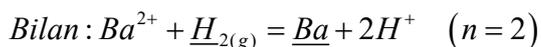
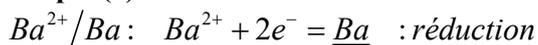
$$E(BaO_2 / Ba^{2+}) = E^\ominus(BaO_2 / Ba^{2+}) - 0,03 \times \log_{10}([Ba^{2+}]) - 0,12 \times pH \quad (1)$$

$$E(BaO_2 / Ba^{2+}) = 2,35 - 0,03 \times \log_{10}(C_{tra}) - 0,12 \times pH \quad (1)$$

**Couple (2)****Le potentiel d'électrode :**

$$E(BaO_2 / Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O) = E^\ominus(BaO_2 / Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([H_D^+]^2)$$

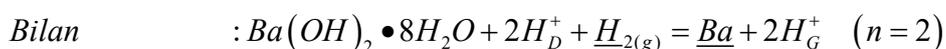
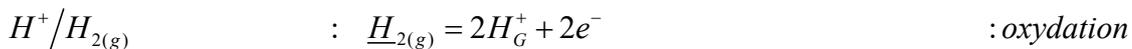
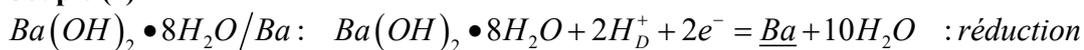
$$E(BaO_2 / Ba(OH)_2 \cdot 8H_2O) = 1,63 - 0,06 \times pH \quad (2)$$

**Couple (3)****Le potentiel d'électrode :**

$$E(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}) = E^\ominus(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{Ba}^{2+}]) \quad (3)$$

$$E(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}) = E^\ominus(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}) + 0,03 \times \log_{10}(C_{\text{tra}})$$

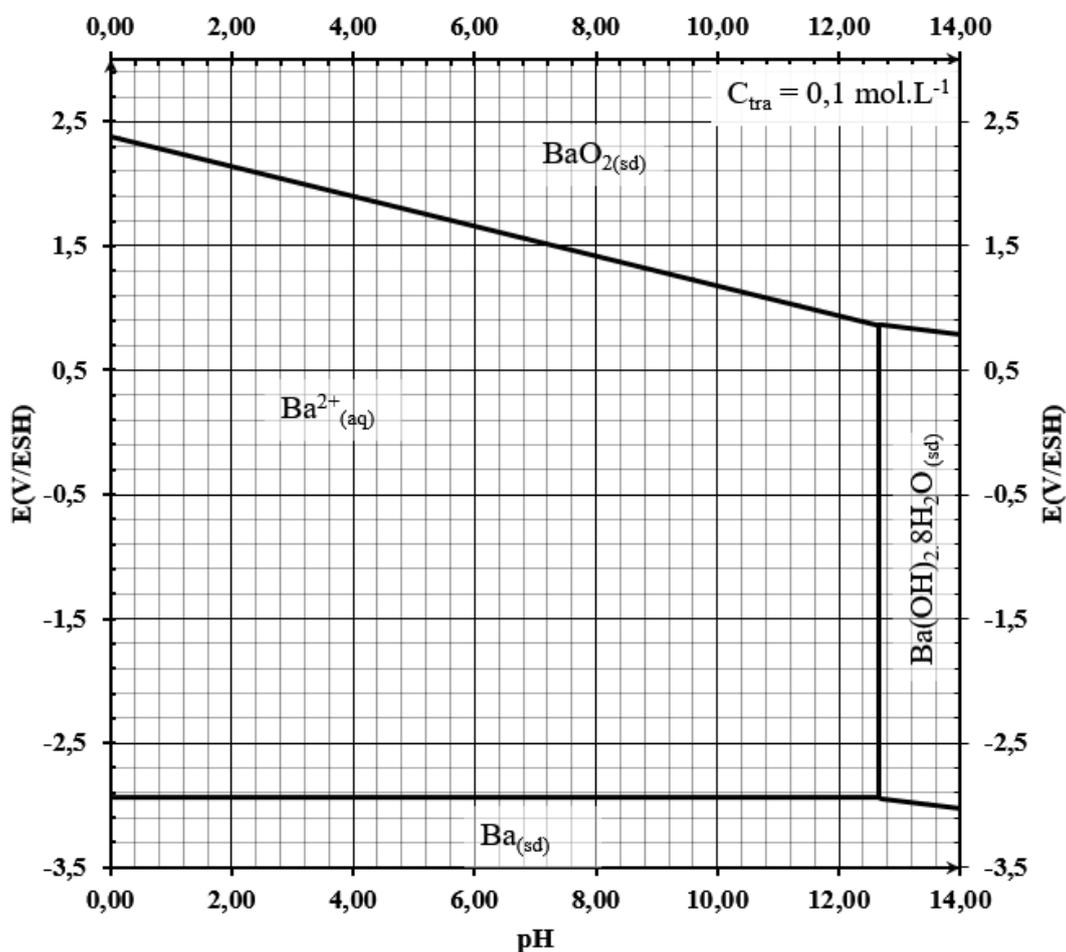
$$E(\text{Ba}^{2+}/\text{Ba}) = -2,91 + 0,03 \times \log_{10}(10^{-1}) = -2,94 \text{ V}$$

**Couple (4)****Le potentiel d'électrode :**

$$E(\text{Ba}(\text{OH})_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}) = E^\ominus(\text{Ba}(\text{OH})_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}) + \frac{0,06}{2} \times \log_{10}([\text{H}_D^+]^2)$$

$$E(\text{Ba}(\text{OH})_2 \bullet 8\text{H}_2\text{O}/\text{Ba}) = -2,19 - 0,06 \times \text{pH} \quad (4)$$

5) Tracer et indexer le diagramme E-pH du baryum.



6) Identifier les zones d'immunité, de passivation et de corrosion du baryum.

BaO<sub>2</sub> et Ba(OH)<sub>2</sub>.8H<sub>2</sub>O : passivation

Ba : immunité

Ba<sup>2+</sup> : corrosion

Page vide

Page vide

## Instructions

- Lire attentivement et entièrement le sujet avant de commencer à le traiter.
- Cette épreuve comporte 14 pages + 2 pages vides.
- 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.

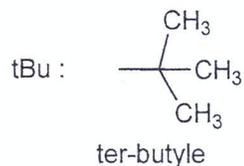
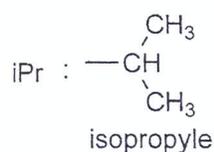
LES CANDIDATS DOIVENT VÉRIFIER QUE LE SUJET COMPREND 16 PAGES NUMEROTÉES 1 sur 16, 2 sur 16, ....., 16 sur 16.

# Chimie organique

## Notations et données numériques

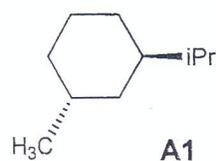
Numéros atomiques  $Z$  : H = 1, C = 6, N = 7, O = 8, Br = 35

Dans tout le sujet, on utilise les notations suivantes :



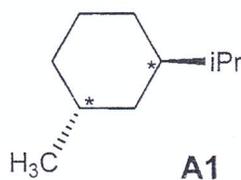
### Problème 1 (3 points) autour de la chimie du cyclohexane

On considère le composé **A1**, représenté ci-dessous :



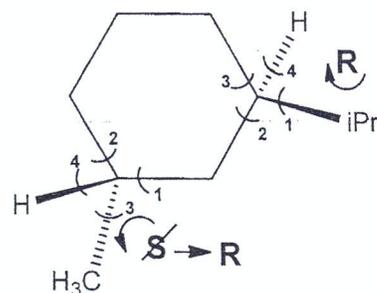
1- **A1** est-t-il chiral ? Justifier.

Oui **A1** est chiral car il possède deux carbones asymétriques différents



Réponse : 0,25      Justification : 0,25

2- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques de **A1**. Les réponses doivent être justifiées.

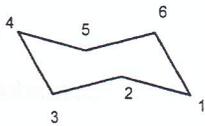


0,25 pour chaque configuration : 0,25 x 2

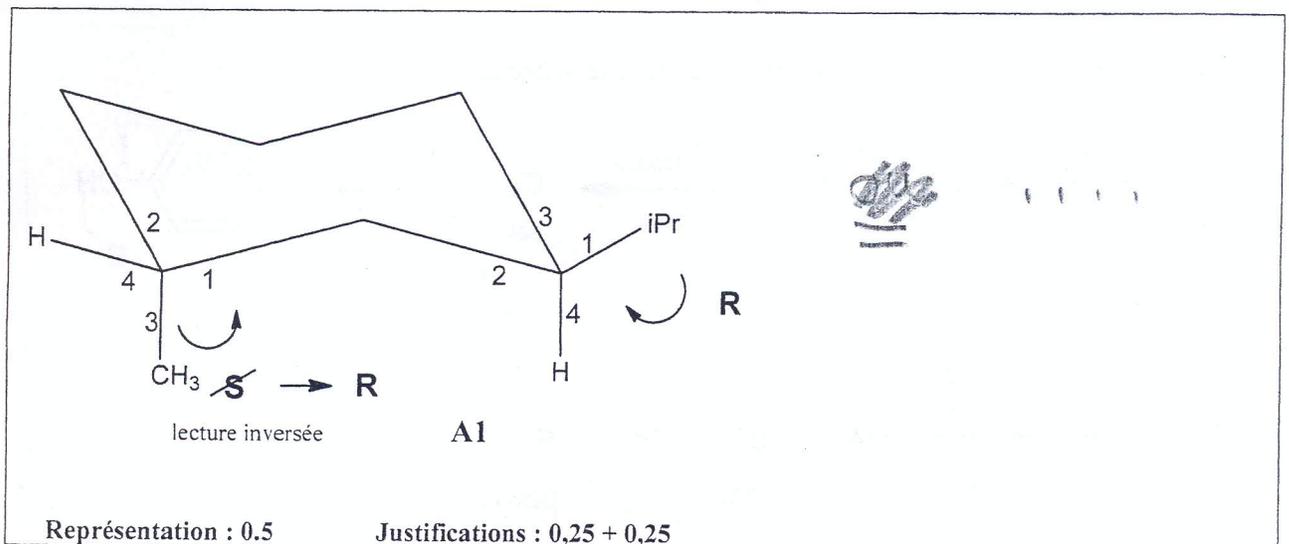
3- Donner le nom complet de **A1**.

(1R,3R)-1-isopropyl-3-méthylcyclohexane ← 0,25

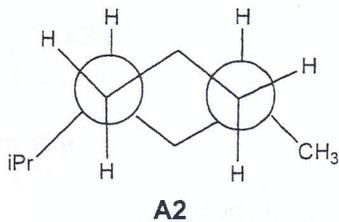
4- En utilisant le modèle du cyclohexane chaise suivant :



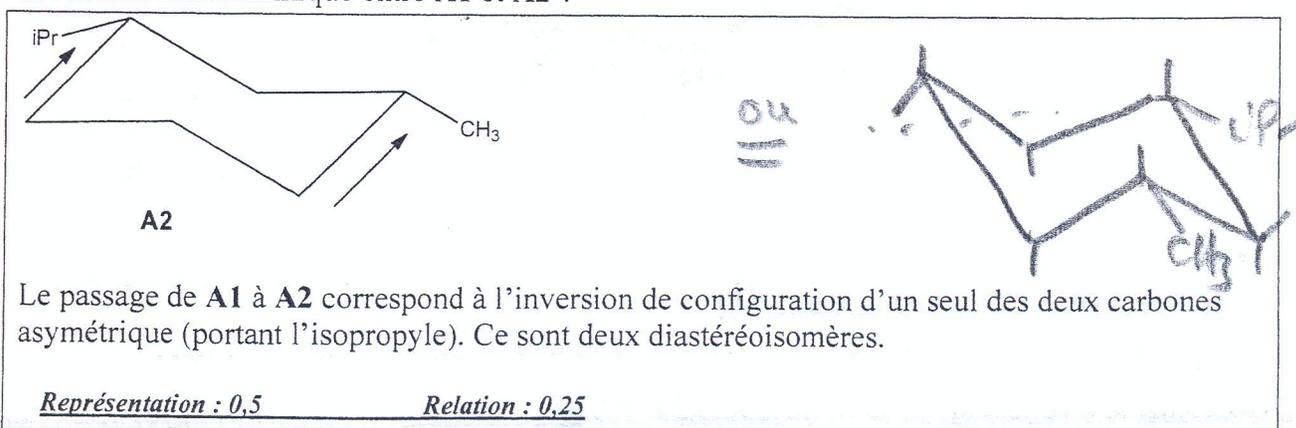
et en plaçant le groupe iPr (isopropyle) sur le carbone N°1 et le groupe méthyle sur le carbone N°3, donner la représentation chaise la plus stable de **A1** et justifier les configurations absolues des carbones asymétriques.



5- On considère maintenant le composé **A2**, représenté selon sa projection de Newman :



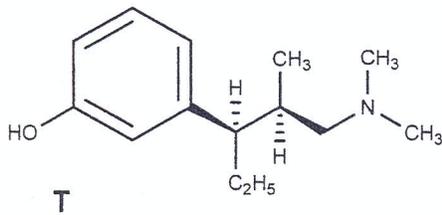
Donner une représentation chaise correspondant à la projection de Newman de **A2**. Quelle est la relation stéréochimique entre **A1** et **A2** ?



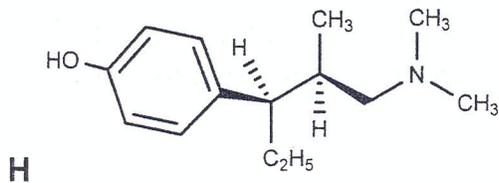
**Problème 2 :** (7,75 points)

**Synthèse d'un isomère du Tapentadol**

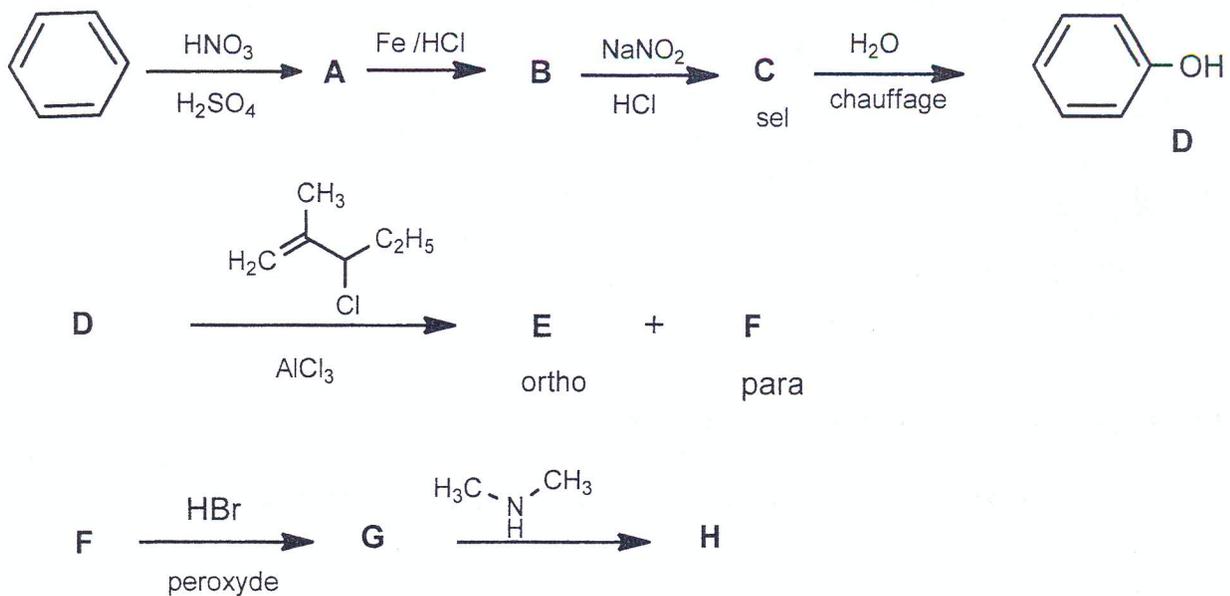
Le Tapentadol **T**, est un analgésique puissant utilisé notamment dans le traitement des douleurs d'origines cancéreuses. Sa structure est la suivante :



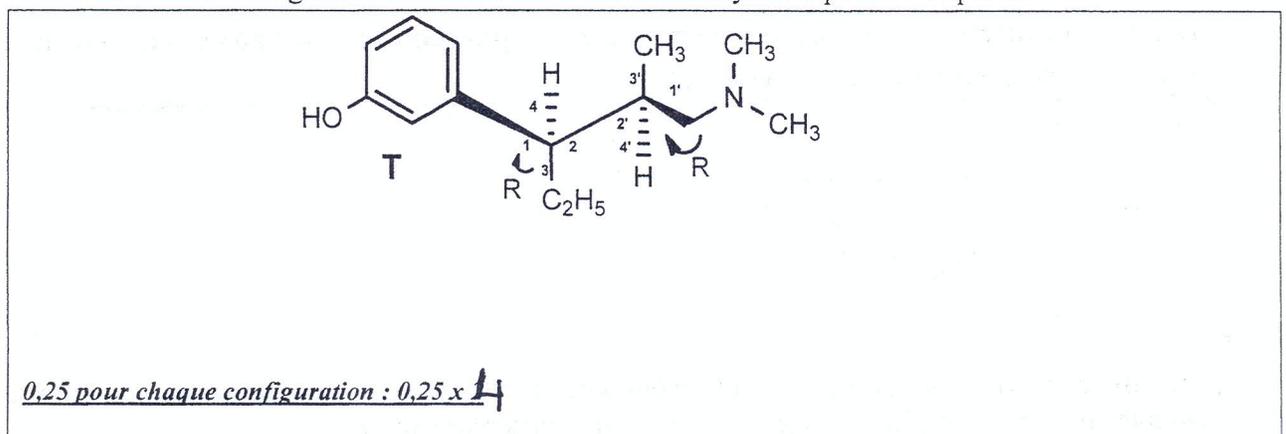
Dans ce problème, on propose la synthèse du composé **H**, ayant une structure proche du Tapentadol :



Le composé **H**, est obtenu à partir du Benzène, selon le schéma réactionnel suivant :



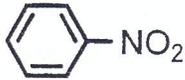
1- Déterminer les configurations absolues des carbones asymétriques du Tapentadol.



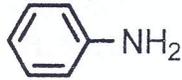
2- Quelle est la relation isomérique entre **T** et **H** ?

**T** et **H** sont des isomères de position ← 0,25

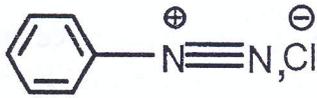
3- Donner les structures semi-développées de **A**, **B** et **C**.



**A**



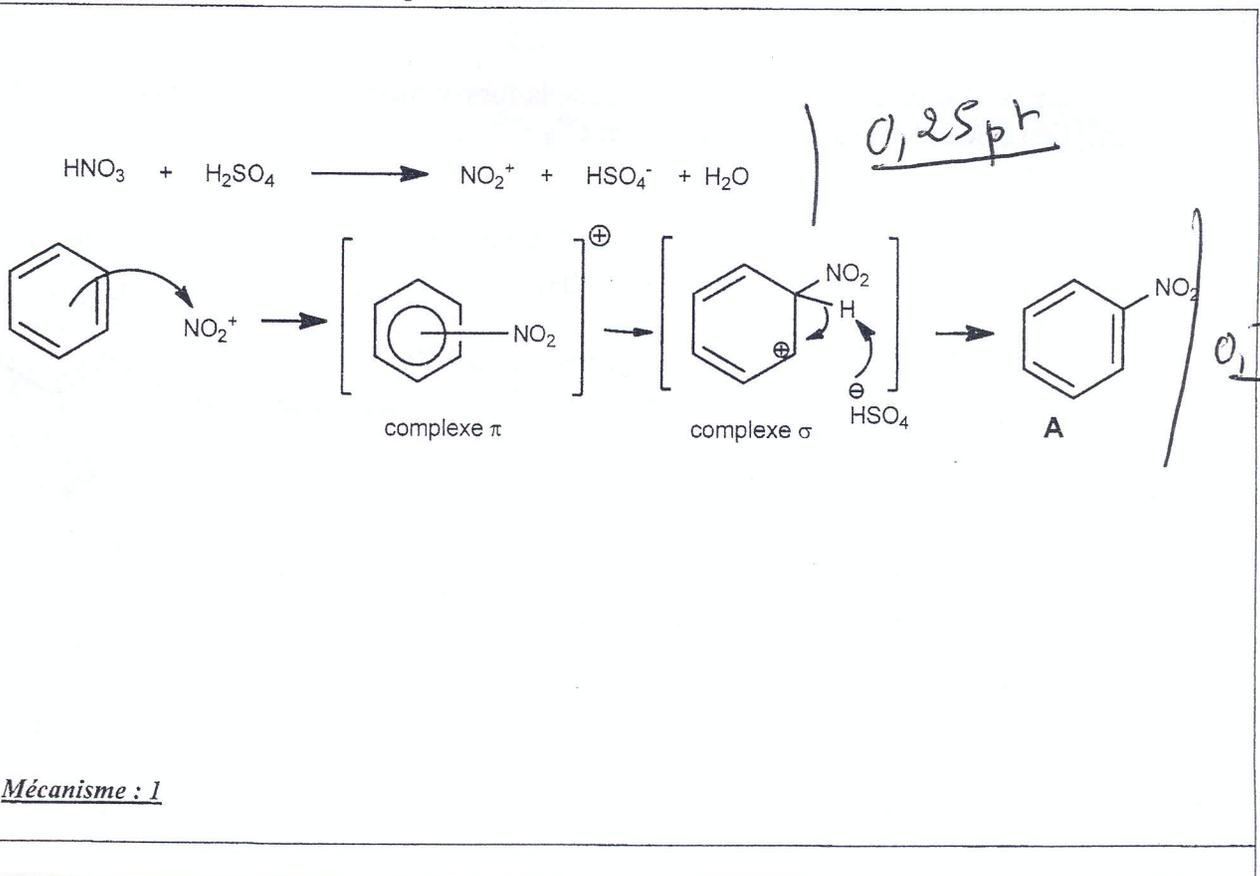
**B**



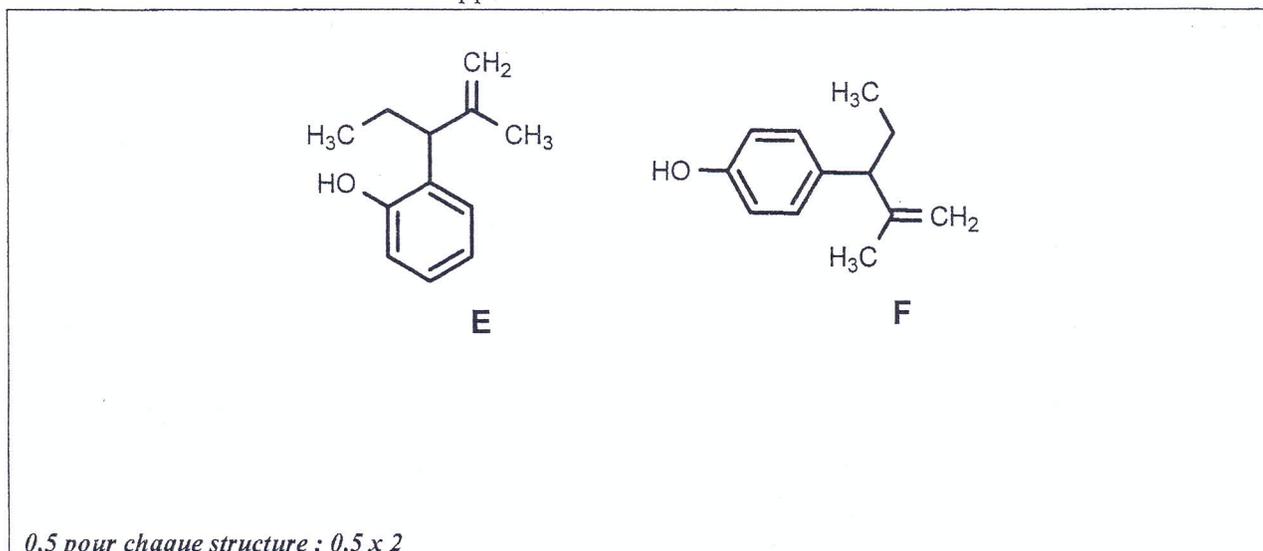
**C**

0,5 pour chaque structure : 0,5 x 3

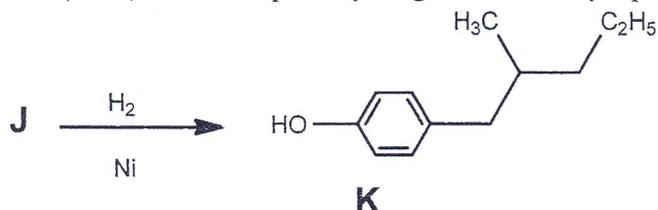
4- Détailler le mécanisme de l'étape **Benzène** → **A**.



5- Donner les structures semi-développées relatives à **E** et **F**.

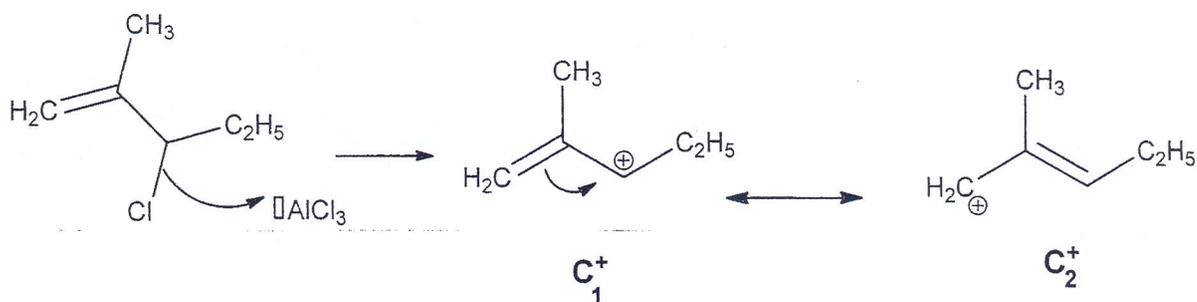


6- A côté de **E** et **F**, la réaction sur **D**, conduit également mais en quantités plus réduites à **I** (10%) et **J** (20%). Sachant que l'hydrogénation catalytique de **J**, conduit au composé **K** :

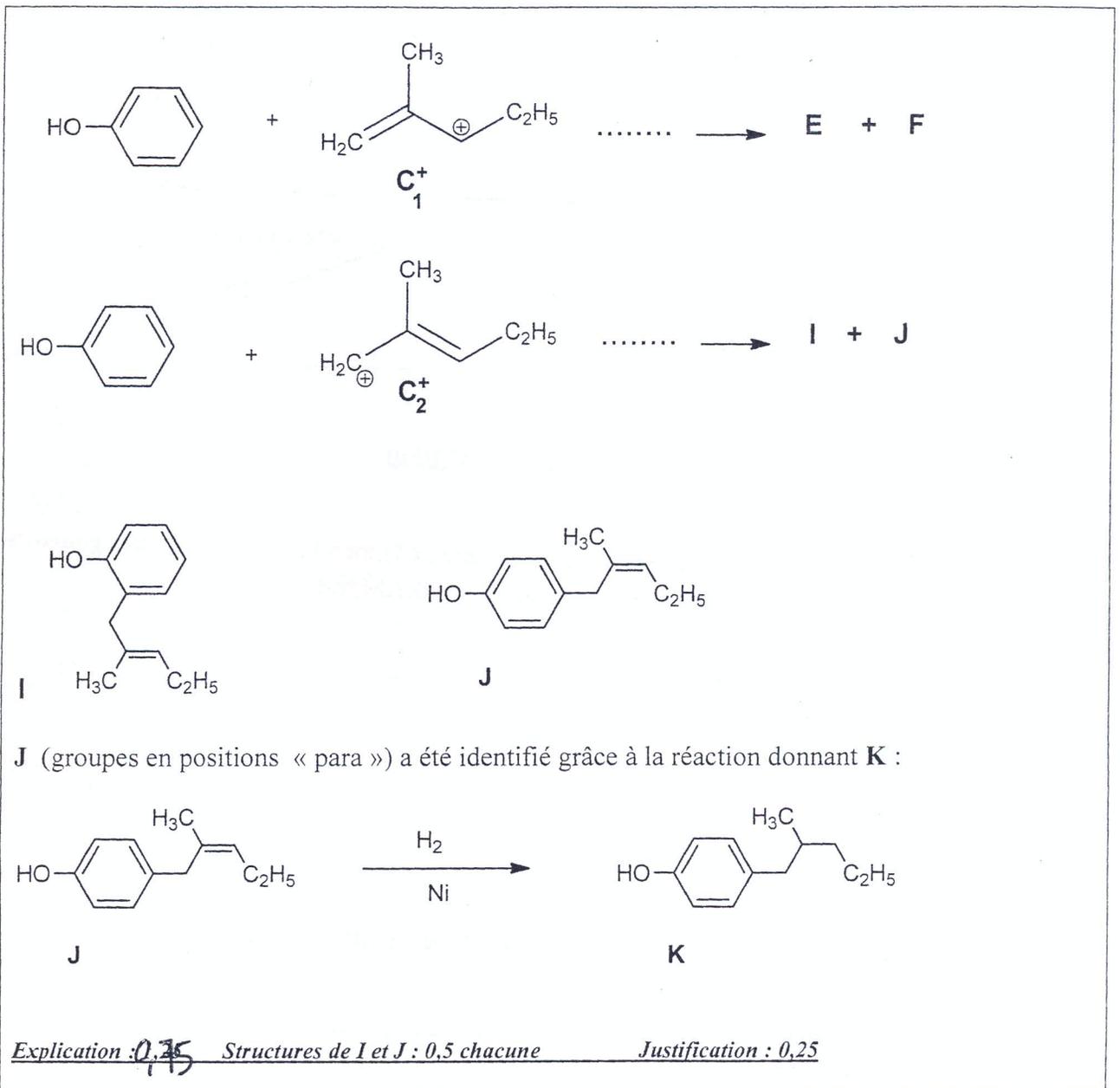


6-1- Expliquer la formation des produits **I** et **J**. Donner leurs structures semi-développées en justifiant le choix.

L'action de l'acide de Lewis  $\text{AlCl}_3$  provoque la formation d'un carbocation conjugué, donnant ainsi lieu à deux formes mésomères  $\text{C}_1^+$  et  $\text{C}_2^+$  :

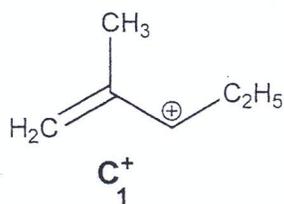


Donc l'action sur  $\text{C}_1^+$  fournit **E** et **F** et l'action sur  $\text{C}_2^+$ , **I** et **J**.

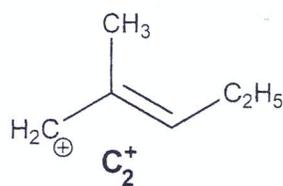


6-2- Expliquer pourquoi **E** et **F** sont obtenus en quantités plus importantes que **I** et **J**.

**E** et **F** sont obtenus en quantités plus importantes que **I** et **J**, car ils proviennent de la forme mésomère la plus stable  $C_1^+$  qui est secondaire,  $C_2^+$  étant primaire :



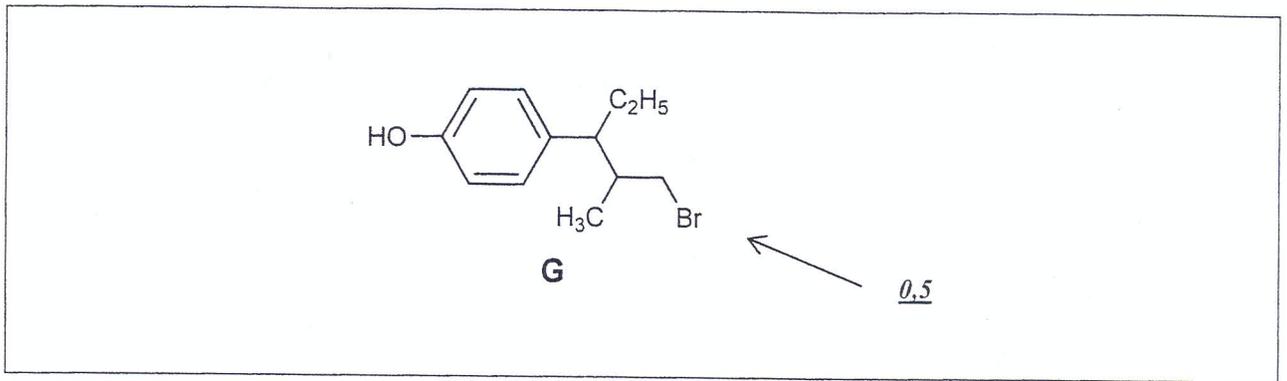
Secondaire



Primaire

*Explication : 0,5*

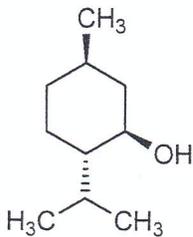
7- Donner la structure semi-développée de G.



**Problème 3** (9,25 points) :

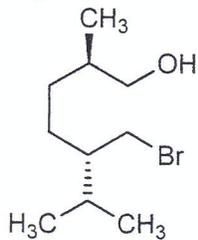
**Synthèse du Menthol**

Le Menthol **M1**, est un alcool extrait de l'huile essentielle de la menthe poivrée. Il a des pouvoirs antiviraux et anti-inflammatoires. Sa structure spatiale de CRAM, est la suivante :



**M1** : Menthol

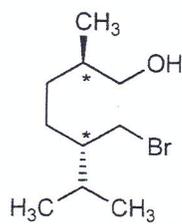
On propose dans ce problème une synthèse de ce composé à partir de l'alcool bromé **A** suivant :



**A**

1- **A** est-il chiral ? Justifier.

Oui **A** est chiral, car il possède deux carbones asymétriques différents :



**A**

Réponse : 0,25

Justification : 0,25

2- Combien **A** peut-il avoir de stéréoisomères ?

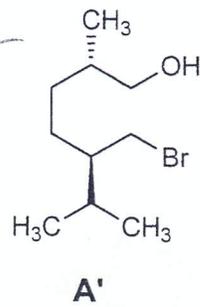
*1 seul ??*

**A** possède trois stéréoisomères :  
un énantiomère et deux diastéréoisomères

0,25

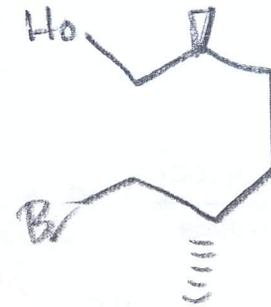


3- Donner la représentation spatiale de CRAM de l'énantiomère de **A**, que l'on notera **A'**.

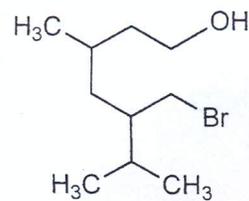


0,25

*ou l'inverse*



4- Donner la formule semi-développée, d'un isomère de position de **A**, que l'on notera **A<sub>x</sub>**.

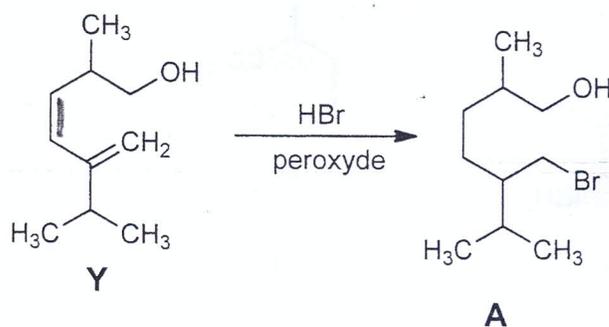
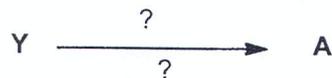


**A<sub>x</sub>** Isomère de position de **A**

0,25

*Plusieurs*

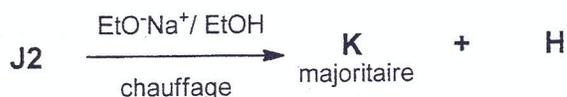
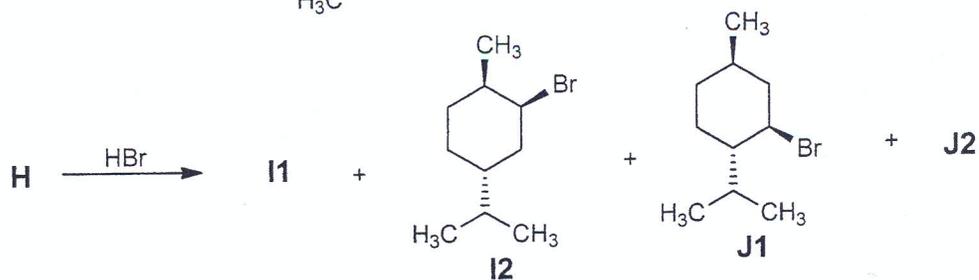
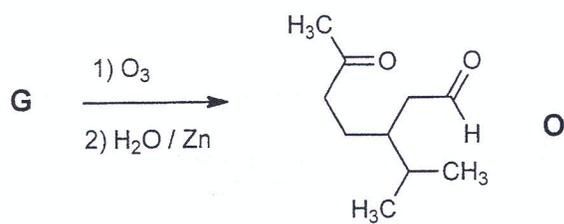
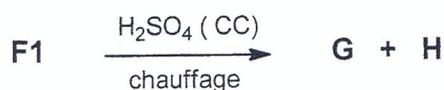
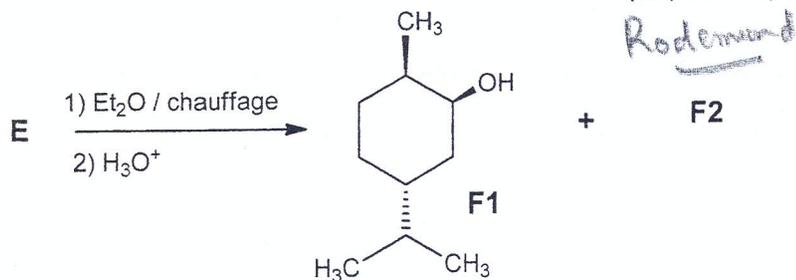
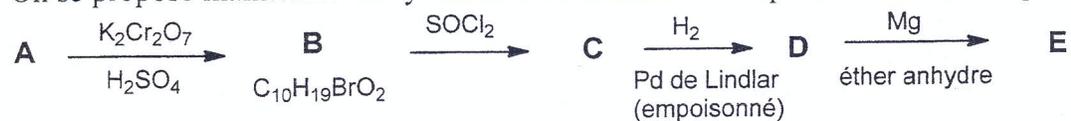
5- En réalité, **A** est obtenu à partir d'un alcool mono-insaturé **Y**, décolorant une solution de  $\text{Br}_2$ . Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, déterminer la structure plane de **Y** pouvant conduire à **A** et indiquer les réactifs utilisés lors de cette réaction.



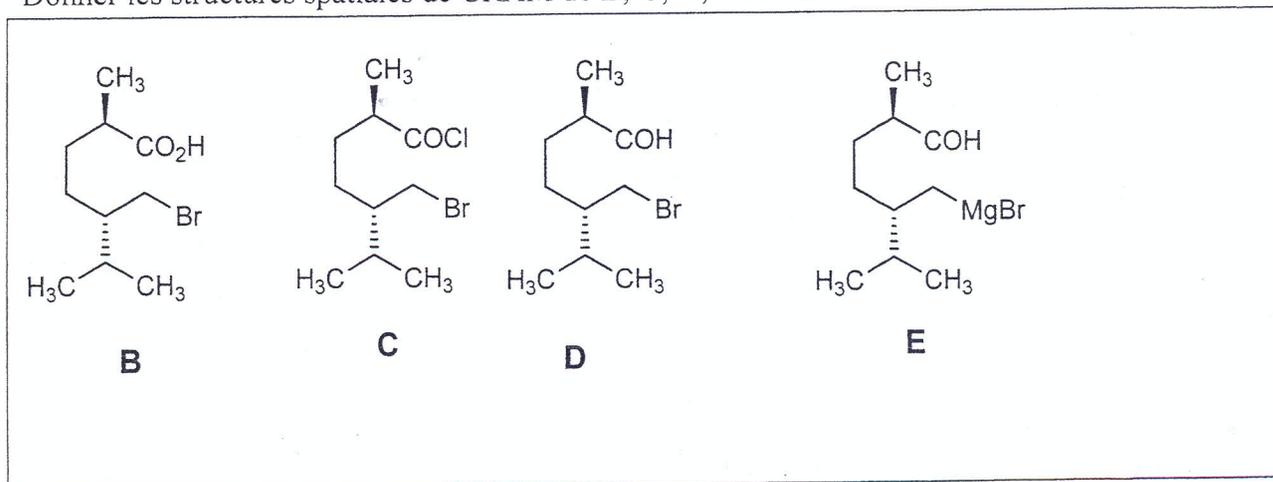
Structure de **Y** : 0,25

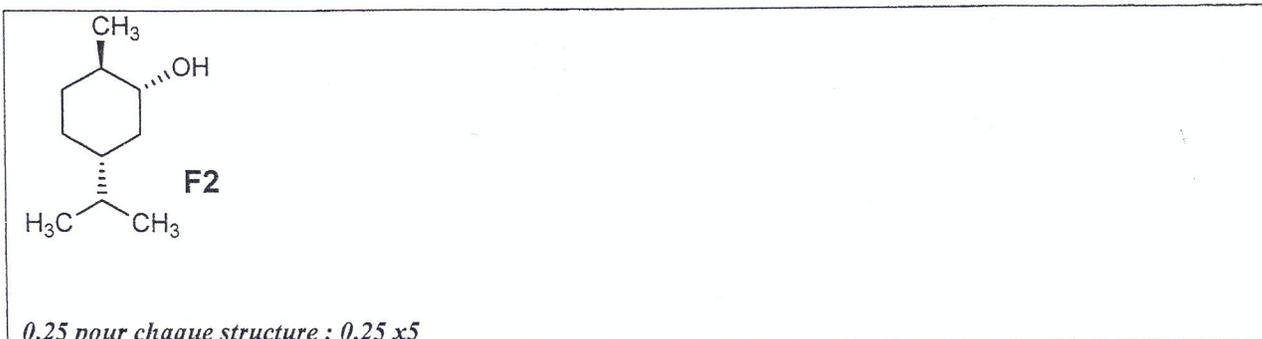
Réactifs utilisés : 0,25

On se propose maintenant de synthétiser du menthol **M1** à partir de **A** selon le procédé suivant :

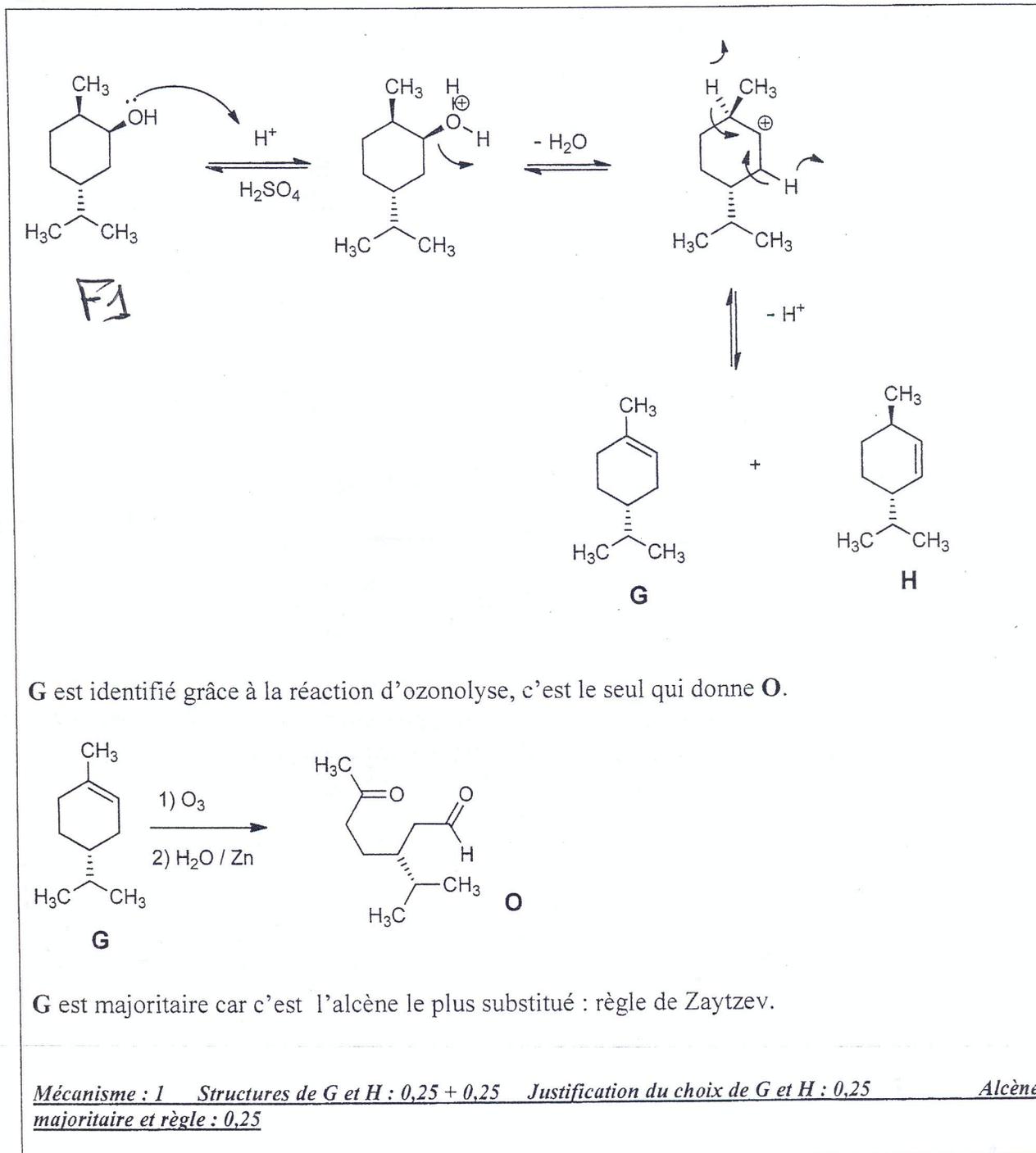


6- Donner les structures spatiales de CRAM de **B**, **C**, **D**, **E** et **F2**.

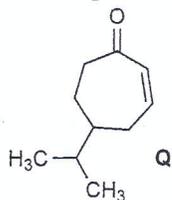




- 7- A partir d'un mécanisme clair, déterminer les structures spatiales de CRAM de **G** et **H**. Justifier les choix de **G** et **H**. Indiquer parmi **G** et **H**, l'alcène majoritaire. De quelle règle s'agit-il ?

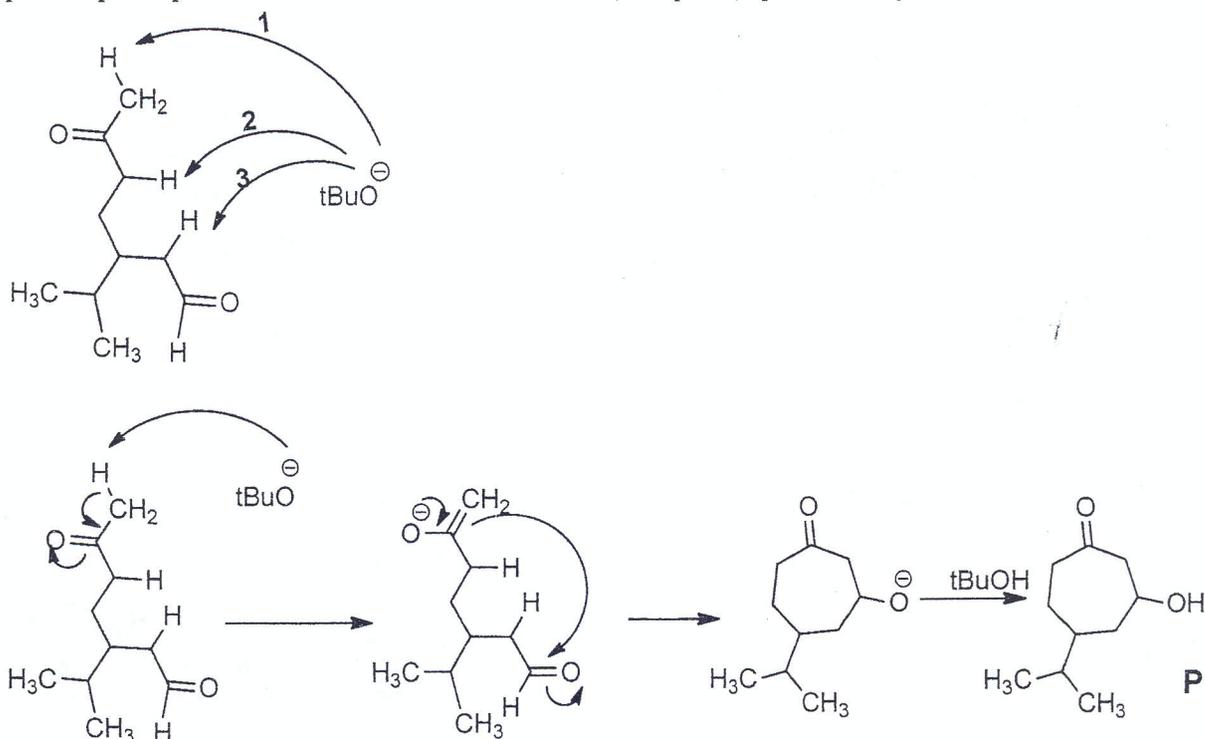


- 8- Le traitement de **O** par le ter-butylate de sodium dans le butanol, ( $t\text{BuO}^-\text{Na}^+ / t\text{BuOH}$ ), conduit majoritairement par réaction de cyclisation au composé **P**, qui se déshydrate facilement en milieu acide, pour conduire majoritairement à la cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée **Q**.

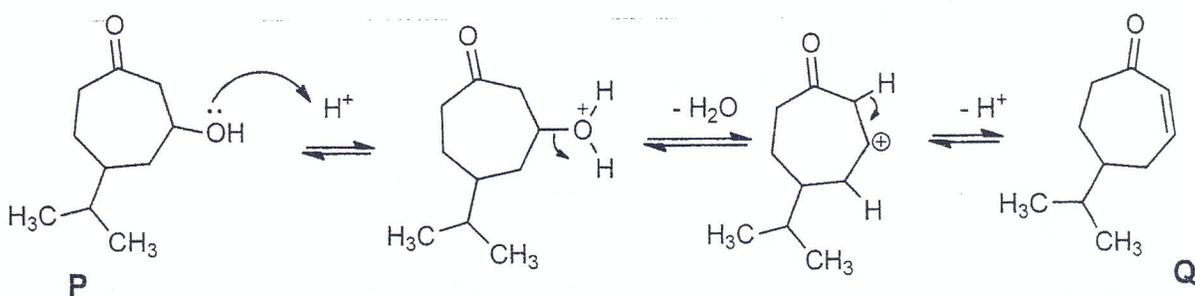


Sans tenir compte de l'aspect stéréochimique, proposer un mécanisme, permettant l'obtention de **P** et **Q**.

La base peut attaquer les trois protons en  $\alpha$  des carbonyles  $\text{C}=\text{O}$ , mais étant encombrée, c'est le proton porté par le carbone le moins encombré (attaque 1) qui sera majoritairement arraché.

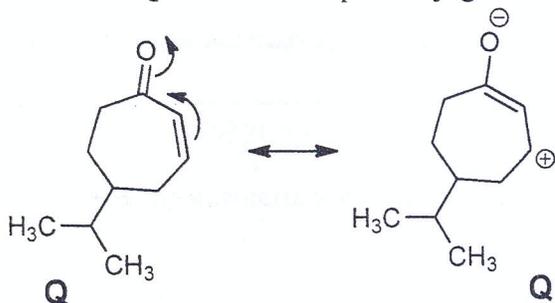


Celui-ci se déshydrate facilement en milieu acide, pour donner deux cétones insaturées, avec une prédominance à la cétone  $\alpha,\beta$ -insaturée **Q**, stabilisée par conjugaison :



*Mécanisme (P) : 0,75    Structure de P : 0,25    Mécanisme (Q) : 1*

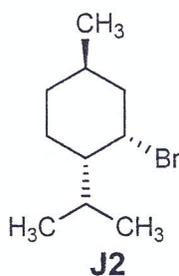
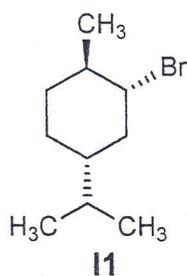
La cétone **Q** est stabilisée par conjugaison



Non noté

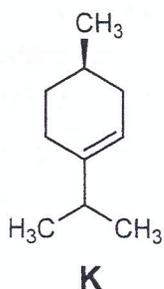
9- Donner les structures de Cram de **I1** et **J2** sachant que :

- **I1**, **I2**, **J1** et **J2**, ont tous la même formule brute.
- **I1** et **I2** sont des stéréoisomères.
- **J1** et **J2** sont des stéréoisomères.



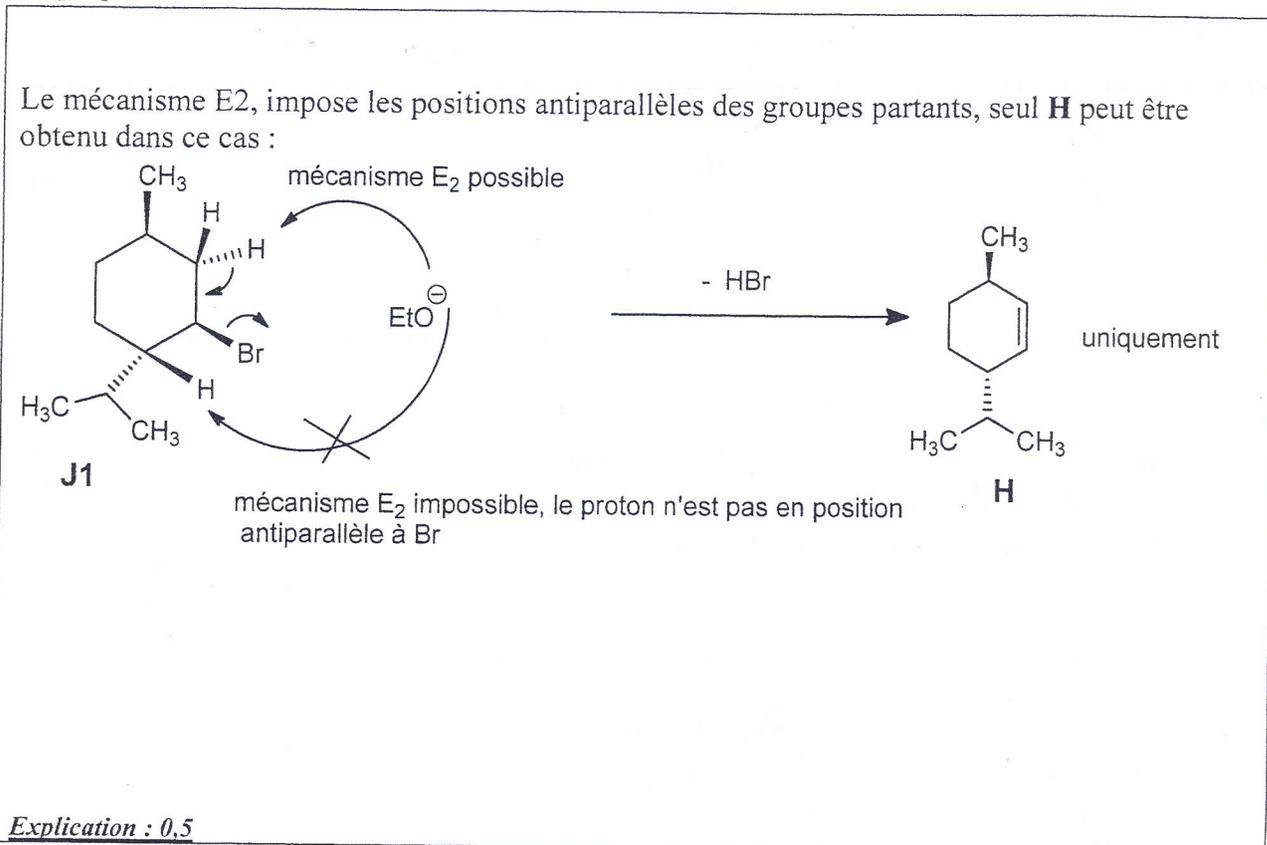
0,5 pour chaque structure : 0,5 x 2

10- Donner la structure de Cram de l'alcène **K**.

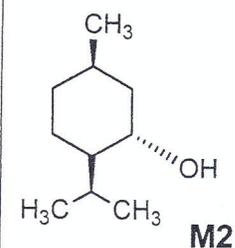


Structure de K : 0,25

- 11- **K** et **H** peuvent-ils être obtenus à partir de **J1** en supposant que la réaction est bimoléculaire ? Expliquer.



- 12- Donner la structure de Cram du composé **M2**.



*Structure de M2 : 0,25*

Fin de l'épreuve