

Corrigé de l'épreuve de chimie

Concours physique et chimie

Session Juin 2012

Instructions

- Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.
 - *La première partie (chimie inorganique) comporte 12 pages (p1-p12).*
 - *La deuxième partie (chimie organique) comporte 8 pages (p13-p20).*
- *Tout résultat doit être écrit dans les cadres adéquats.*
- *Seul l'usage des calculatrices électroniques de poche non programmables est autorisé.*
- *Les résultats numériques sans unité ou avec unité fausse ne seront pas comptabilisés.*
- *Aucun échange entre les candidats n'est autorisé.*

PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

Barème

Problème I	2,00 pts
Problème II	3,50 pts
Problème III	3,75 pts
Problème IV	2,75 pts

Données relatives à l'ensemble du sujet (Chimie inorganique)

Dans toute l'épreuve on supposera que :

- Les enthalpies et les entropies de la réaction sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les solides sont purs.

Données numériques :

Constante des gaz parfaits : $R = 8,314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$.

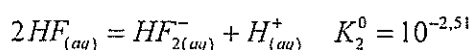
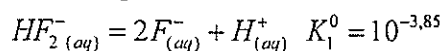
Constante d'Avogadro : $N_A = 6,023 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$.

Masses molaires atomiques en (g.mol^{-1}) :

$$\text{Sr} = 87,62; \text{F} = 19,00; \text{H} = 1,00 \text{ et } \text{O} = 16,00.$$

Numéros atomiques : F ($Z=9$) et O ($Z=8$).

À la température $T = 298 \text{ K}$:



Les potentiels redox normaux (standard) :

$$E_a^0(\text{O}_{2(g)}/\text{H}_2\text{O}) = 1,23 \text{ Volt}$$

$$E_b^0(\text{H}_{(aq)}^+/\text{H}_{2(g)}) = 0 \text{ Volt}$$

Conversions :

$$\frac{R \times T}{F} \times \ln(x) = 0,06 \times \log_{10}(x) \quad \text{Volt (à } 298 \text{ K)}$$

$$1 \text{ atm} = 1,013 \text{ bar} = 760 \text{ mmHg}$$

$$1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$$

Le fluor est assez répandu dans la nature (0,2% atomique). Il a un puissant pouvoir oxydant, ce qui explique que dans la nature il se trouve toujours combiné, essentiellement avec les métaux.

Le fluor joue un rôle important dans les processus biologiques, sa présence dans l'eau potable, par exemple, est nécessaire pour maintenir en bon état les dents, car l'émail des dents renferme du fluorure de calcium.

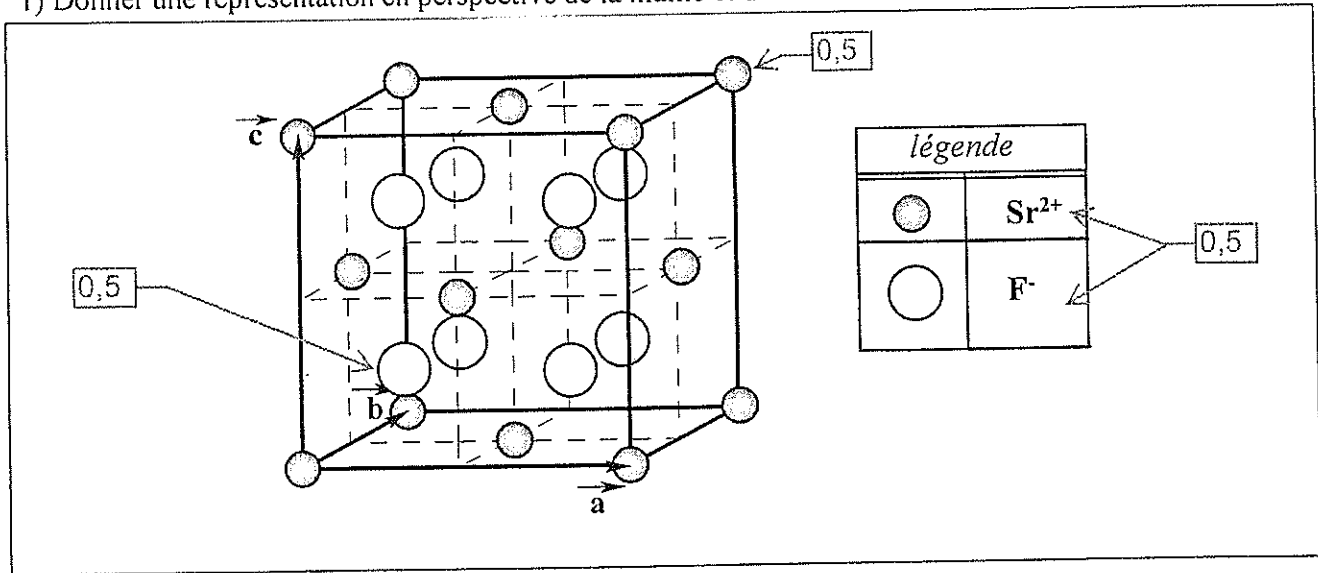
Problème I : Cristallographie

Le fluorure de strontium est un solide blanc brillant et transparent pour les longueurs d'onde comprises entre 150 nm dans l'ultraviolet et 11 μm dans l'infrarouge, ce qui lui vaut certaines applications comme revêtement optique sur des lentilles ainsi que sur le cristal d'appareils de mesure de thermoluminescence. Sa structure cristalline est cubique et de masse volumique $\rho = 4,24 \text{ g.cm}^{-3}$. Cette structure est caractérisée par les coordonnées réduites suivantes :

$$\text{ions fluorure : } \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{1}{4}\right) \\ \left(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{1}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{1}{4}, \frac{3}{4}\right); \left(\frac{3}{4}, \frac{3}{4}, \frac{3}{4}\right)$$

$$\text{ions strontium : } (0, 0, 0); \left(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0\right); \left(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}\right); \left(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2}\right)$$

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



2) Déterminer la formule de ce fluorure et le nombre de groupements formulaires par maille.

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

$$n_{\text{ion}}(\text{ion F}) = 8$$

Le nombre de groupement formulaire par maille : 4 (SrF_2).

3) Dédurre le degré d'oxydation de l'ion alcalino-terreux dans cette structure.

$$\text{électronéutralité : } 2 \times (-1) + q = 0$$

$$q = +II$$

$$\text{ion } \text{Sr}^{2+}$$

4) Indiquer l'indice de coordination de chaque type d'ion par rapport à l'ion de signe contraire. Justifier la réponse.

La coordinece de $\text{F}^- = 4$ (site tétraédrique).

La coordinece de $\text{Sr}^{2+} = 8$ (site cubique)

5) Donner l'expression puis calculer :

5-a) le paramètre a de la maille.

$$\rho = \frac{n_{\text{gr}}(\text{SrF}_2) \times M_{\text{SrF}_2}}{N_A \times a^3} \quad \leftarrow 0,25$$

$$a = \left(\frac{n_{\text{gr}}(\text{SrF}_2) \times M_{\text{SrF}_2}}{N_A \times \rho} \right)^{\frac{1}{3}} \quad \leftarrow 0,5$$

Application numérique :

$$a = \left(\frac{4 \times (87,62 + 2 \times 19)}{6,023 \times 10^{23} \times 4,24} \right)^{\frac{1}{3}} = 5,816 \times 10^{-8} \text{ cm} = 5,82 \text{ \AA} \quad \leftarrow 0,5$$

5-b) la distance entre deux plans réticulaires consécutifs de la famille (111).

Pour un système cubique :

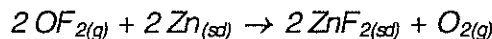
$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad \leftarrow 0,5$$

Application numérique :

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{3}} = \frac{5,82}{\sqrt{3}} = 3,35 \text{ \AA} \quad \leftarrow 0,5$$

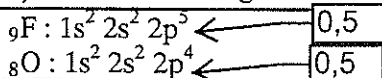
Problème II:

On prépare le $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$ en faisant réagir le difluorure d'oxygène OF_2 avec le zinc :



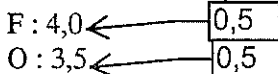
Préliminaire

1) Donner les configurations électroniques des atomes de fluor et d'oxygène dans leur état fondamental.



2) Attribuer à chacun des éléments F et O l'électronégativité correspondante : 3,5 et 4,0.

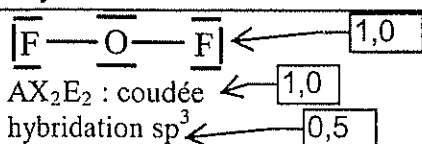
F est l'élément le plus électronégatif du tableau périodique



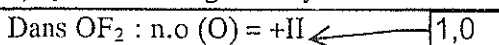
3) Comment appelle-t-on les éléments qui, dans la classification périodique appartiennent à la même colonne (ou famille) que le fluor ?

Les halogènes $\leftarrow 0,5$

4) Donner le schéma de Lewis et la géométrie de la molécule OF_2 selon la méthode VSEPR ainsi que l'hybridation de l'atome central.

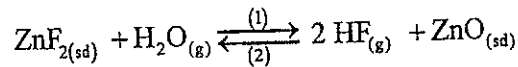


5) Quel est le degré d'oxydation de O dans OF_2 ?



Étude d'un équilibre chimique :

On se propose d'étudier la réaction d'obtention de $\text{HF}_{(g)}$ à partir de ZnF_2 sachant que celle-ci est endothermique dans le sens (1) :



6) Dans quel sens évolue le système initialement à l'équilibre lors :

6-a) d'une augmentation de température à pression constante ?

Le système répond par la réaction qui tend à diminuer T, c'est-à-dire la réaction endothermique. La réaction évolue dans le sens direct. ← 0,5

6-b) d'une compression à température constante ?

Si on augmente la pression du système à l'équilibre, alors il évolue dans le sens qui diminue le nombre de moles de gaz. La réaction évolue dans le sens inverse. ← 0,5

6-c) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(s)}$ à température et volume constants ?

L'ajout de ZnF_2 augmente n_{ZnF_2} ; mais comme il s'agit d'un solide pur, $a_{\text{ZnF}_2} = 1$, ne change pas et l'équilibre n'est pas déplacé (V étant constant et V_{ZnF_2} augmente ; V_g diminue légèrement, mais cela n'a pas d'effet sur la réaction). ← 1,0

7) En précisant la signification de chaque terme, donner l'expression puis calculer la variance d'un système contenant seulement les substances écrites dans l'équation chimique ci-dessus.

L'expression de la variance : $\varpi = C + 2 - \phi - k - r$

avec :

C : nombre de constituants. ← 0,25

ϕ : nombre de phases. ← 0,5

k : nombre d'équilibres chimiques.

r : nombre de relations imposées entre les paramètres intensifs. ← 0,5

$$\varpi = 4 + 2 - 3 - 1 - 0 = 2$$

8) Peut-on choisir arbitrairement pour ce système :

8-a) le volume, la température et la pression partielle de HF (p_{HF}) ?

Oui, car T, p_{HF} sont deux grandeurs intensives indépendantes et V c'est une grandeur extensive. ← 0,25

8-b) la pression partielle de HF (p_{HF}) et la fraction molaire de l'eau en phase vapeur ($y_{\text{H}_2\text{O}}$) ?

Non, car ils sont dépendants : $p_{\text{HF}} = y_{\text{HF}} \times p = (1 - y_{\text{H}_2\text{O}}) \times p$ ← 0,25

9) Donner l'expression de la loi d'action de masse pour cet équilibre.

À l'équilibre :

$$Q = K_T^0 = \left[\frac{(p_{\text{HF}}/p^0)^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0} \right]_{\text{eq}} = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{eq}} \quad \leftarrow 0,5$$

10)

10-a) Montrer que l'expression donnant la constante d'équilibre en fonction de la température s'écrit sous la forme :

$$\ln(K_T^0) = A - \frac{B}{T}$$

$$\Delta_r G^0 = \Delta_r H^0 - T \times \Delta_r S^0 = -R \times T \times \ln(K_T^0)$$

$$\ln(K_T^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{\Delta_r H^0}{R \times T}$$

10-b) Déterminer les valeurs de A et B, sachant que $K_{842K}^0 = 0,61$ et $\Delta_r H^0 = 109,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

$$B = \frac{\Delta_r H^0}{R} = \frac{109,1}{8,314 \times 10^{-3}} = 1,31 \times 10^4$$

$$\ln(K_T^0) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{1,31 \times 10^4}{T}$$

$$\ln(0,61) = \frac{\Delta_r S^0}{R} - \frac{1,31 \times 10^4}{842}$$

$$A = \frac{\Delta_r S^0}{R} = \ln(0,61) + \frac{1,31 \times 10^4}{842} = 15,06$$

$$\ln(K_T^0) = 15,06 - \frac{1,31 \times 10^4}{T}$$

10-c) Sous la pression de 1 bar et à $T = 842 \text{ K}$, la phase vapeur contient 46% molaire d'eau. Déterminer la température pour laquelle on enrichit la phase vapeur en eau jusqu'à la composition 70% molaire.

$$Q = K_T^0 = \left[\frac{(p_{\text{HF}}/p^0)^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0} \right]_{\text{eq}} = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{eq}}$$

$$p_{\text{H}_2\text{O}} = y_{\text{H}_2\text{O}} \times p = 0,7 \text{ bar}$$

$$p_{\text{HF}} = p - p_{\text{H}_2\text{O}} = 0,3 \text{ bar}$$

$$K_T^0 = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{eq}} = \left(\frac{0,3^2}{0,7 \times 1} \right) = 0,13$$

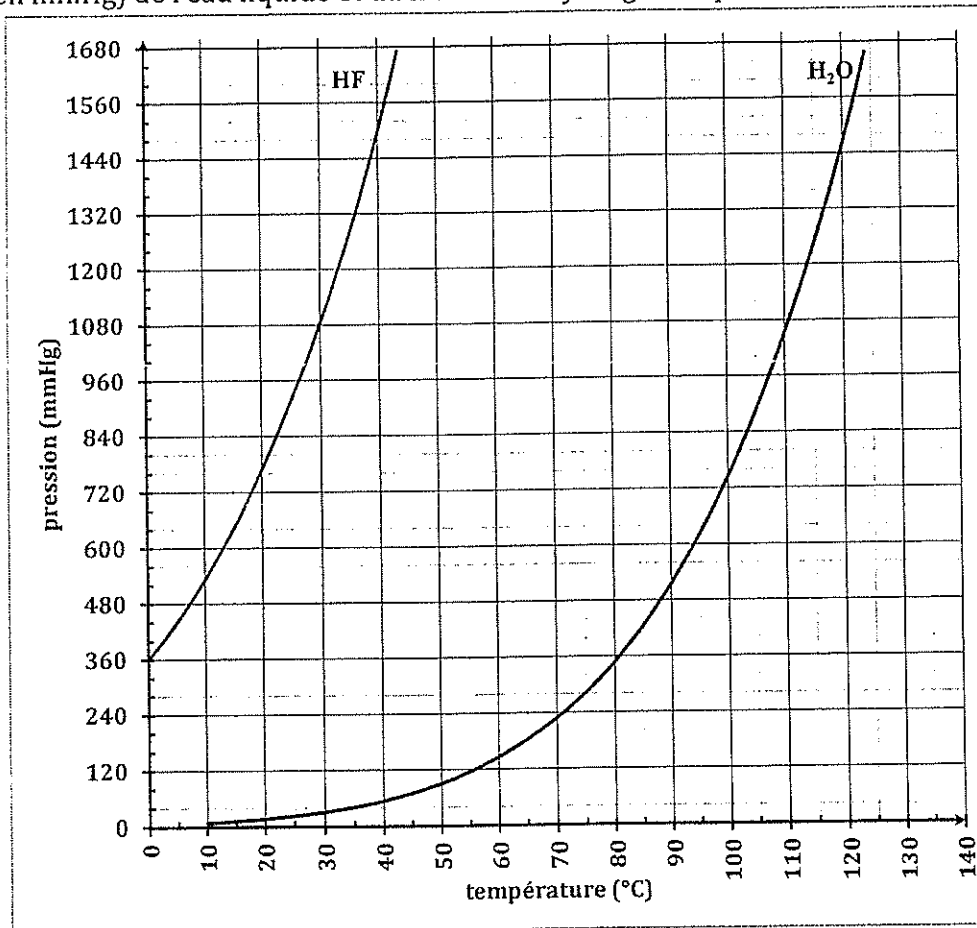
$$\ln(0,13) = 15,06 - \frac{1,31 \times 10^4}{T}$$

$$T = \frac{1,31 \times 10^4}{15,06 - \ln(0,13)} = 766,07 \text{ K}$$

Problème III : étude du système HF-H₂O

Équilibre liquide-vapeur des corps purs:

Sur la figure ci-dessous, on donne en fonction de la température (en °C), les pressions de vapeur saturante (en mmHg) de l'eau liquide et du fluorure d'hydrogène liquide :



1) Déterminer graphiquement les températures d'ébullition de H₂O et de HF sous 1,013 bar.

Pour l'eau = 100°C ← 0,5

Pour HF = 20°C ← 0,5

2) Quel est le composé le plus volatil des deux ? Justifier.

HF est plus volatil, car sa température d'ébullition est plus faible à une pression donnée.

← 0,5 ← 0,25

3) Quel est l'effet d'une diminution de la pression sur les points d'ébullition d'eau et du fluorure d'hydrogène?

La température d'ébullition diminue.

← 0,25

4) Dans quelles phases l'eau est stable à ($\theta_1 = 110^\circ\text{C}$, $p_1 = 1120 \text{ mmHg}$) et ($\theta_2 = 105^\circ\text{C}$, $p_2 = 840 \text{ mmHg}$) ?

A $\theta_1 = 108^\circ\text{C}$, $p_1 = 1100 \text{ mmHg}$: liquide ← 0,5

A $\theta_2 = 104^\circ\text{C}$, $p_2 = 800 \text{ mmHg}$: vapeur ← 0,5

5) En un point de coordonnées (θ, p) de la courbe de la coexistence du liquide et vapeur, les volumes molaires de l'eau dans les deux phases sont :

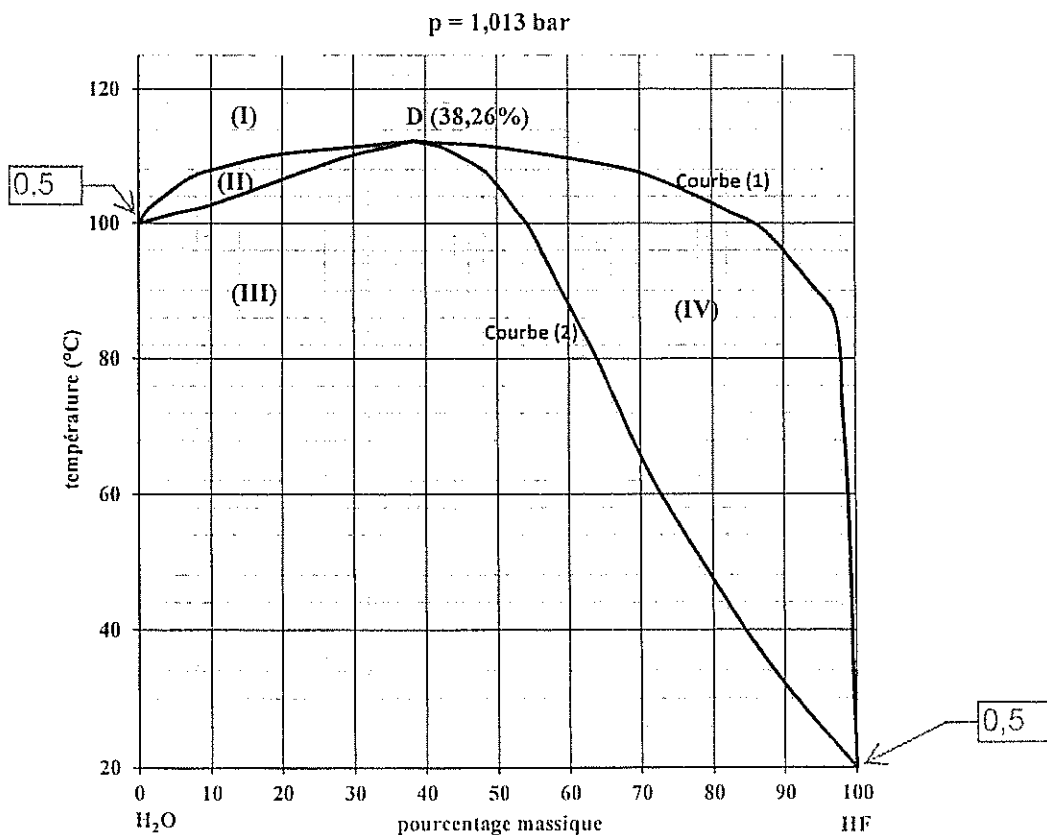
$$V_{m,\text{eau}}^{\text{liq}} = 3,15 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } V_{m,\text{eau}}^{\text{vap}} = 15,8 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Considérons une mole d'eau placée dans un système fermé de volume 0,1 litre, maintenue à la température θ et sous la pression p . Déterminer les volumes de la phase liquide $V_{\text{eau}}^{\text{liq}}$ et de la phase vapeur $V_{\text{eau}}^{\text{vap}}$.

$V = V_{\text{eau}}^{\text{liq}} + V_{\text{eau}}^{\text{vap}} \leftarrow 0,25$ $V = n_{\text{eau}}^{\text{liq}} \times V_{m,\text{eau}}^{\text{liq}} + n_{\text{eau}}^{\text{vap}} \times V_{m,\text{eau}}^{\text{vap}}$ $n_{\text{eau}}^{\text{liq}} + n_{\text{eau}}^{\text{vap}} = 1 \text{ mol}$ $n_{\text{eau}}^{\text{liq}} = 1 - n_{\text{eau}}^{\text{vap}} \leftarrow 0,25$ $n_{\text{eau}}^{\text{vap}} = \frac{V - V_{m,\text{eau}}^{\text{liq}}}{V_{m,\text{eau}}^{\text{vap}} - V_{m,\text{eau}}^{\text{liq}}} \leftarrow 0,25$ $n_{\text{eau}}^{\text{liq}} = 1 - n_{\text{eau}}^{\text{vap}}$	$V_{\text{eau}}^{\text{vap}} = n_{\text{eau}}^{\text{vap}} \times V_{m,\text{eau}}^{\text{vap}} \leftarrow 0,25$ $V_{\text{eau}}^{\text{liq}} = n_{\text{eau}}^{\text{liq}} \times V_{m,\text{eau}}^{\text{liq}} \leftarrow 0,25$ Application numérique : $n_{\text{eau}}^{\text{vap}} = \frac{0,1 \times 10^{-3} - 3,15 \times 10^{-5}}{15,8 \times 10^{-5} - 3,15 \times 10^{-5}} = 0,54 \text{ mol}$ $n_{\text{eau}}^{\text{liq}} = 1 - 0,54 = 0,46 \text{ mol} \leftarrow 0,25$ $V_{\text{eau}}^{\text{vap}} = 0,54 \times 15,8 \times 10^{-5} = 8,53 \times 10^{-5} \text{ m}^3 \leftarrow 0,25$ $V_{\text{eau}}^{\text{liq}} = 0,46 \times 3,15 \times 10^{-5} = 1,45 \times 10^{-5} \text{ m}^3$
--	--

Diagramme binaire :

Le diagramme, binaire liquide-vapeur du système H_2O -HF sous la pression de 1,013 bar est représenté ci-dessous. (En abscisse est porté le pourcentage en masse en fluorure d'hydrogène et en ordonnée la température en $^{\circ}\text{C}$).



Problème IV : diagramme E-pH

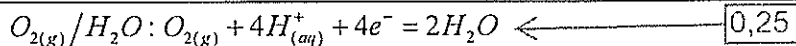
Les conventions adoptées pour le tracé du diagramme de prédominance sont :

- La concentration totale en élément fluor dissous est égale à $C_{tra} = 1 \text{ mol. L}^{-1}$,
- À la frontière qui sépare les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations en élément fluor dans chacune des espèces sont les mêmes.

Dans l'eau, le fluor existe sous les trois espèces suivantes : $\text{HF}_{(aq)}$, $\text{F}^{-}_{(aq)}$ et $\text{HF}^{-}_{2(aq)}$.

Diagramme de stabilité de l'eau :

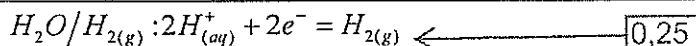
1) Écrire l'équation de réduction de $\text{O}_{2(g)}$ en H_2O et déduire le potentiel E_a du couple correspondant en fonction du pH, pour $p_{\text{O}_2} = 1 \text{ bar}$.



$$E_a = E_a^0 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left([\text{H}^{+}]^4 \right)$$

$$E_a = 1,23 - 0,06 \times \text{pH} \quad \leftarrow 0,25$$

2) Écrire l'équation de réduction de H_2O en $\text{H}_{2(g)}$ et déduire le potentiel E_b du couple correspondant en fonction du pH, pour $p_{\text{H}_2} = 1 \text{ bar}$.



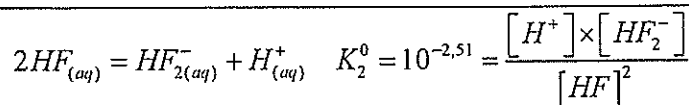
$$E_b = E_b^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left([\text{H}^{+}]^2 \right)$$

$$E_b = -0,06 \times \text{pH} \quad \leftarrow 0,25$$

Diagramme de prédominance

3) Établir en fonction de la concentration C_{tra} , l'expression de la frontière :

3-a) entre les domaines de prédominance de $\text{HF}^{-}_{2(aq)}$ et $\text{HF}_{(aq)}$?



$$\text{pH} = \text{p}K_2^0 - \log_{10} \left(\frac{[\text{HF}^{-}_2]}{[\text{HF}]^2} \right) = 2,51 - \log_{10} \left(\frac{[\text{HF}^{-}_2]}{[\text{HF}]^2} \right) \quad \leftarrow 0,25$$

$$\begin{cases} 2 \times [\text{HF}^{-}_2] + [\text{HF}] = C_{tra} \\ [\text{HF}] = 2 \times [\text{HF}^{-}_2] \end{cases} \quad \leftarrow 0,25$$

$$[\text{HF}] = \frac{C_{tra}}{2} \quad \leftarrow 0,25$$

$$[\text{HF}^{-}_2] = \frac{C_{tra}}{4}$$

$$\text{pH}_1 = 2,51 - \log_{10} (C_{tra}) \quad \leftarrow 0,5$$

3-b) entre les domaines de prédominance de $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$ et $\text{F}^-_{(\text{aq})}$?

$$\text{HF}_{2(\text{aq})}^- = 2\text{F}^-_{(\text{aq})} + \text{H}^+_{(\text{aq})} \quad K_1^0 = \frac{[\text{H}^+] \times [\text{F}^-]^2}{[\text{HF}_2^-]} = 10^{-3,85}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_1^0 - \log_{10} \left(\frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{HF}_2^-]} \right) = 3,85 - \log_{10} \left(\frac{[\text{F}^-]^2}{[\text{HF}_2^-]} \right) \leftarrow 0,25$$

$$\begin{cases} 2 \times [\text{HF}_2^-] + [\text{F}^-] = C_{\text{tra}} \\ [\text{F}^-] = 2 \times [\text{HF}_2^-] \end{cases} \leftarrow 0,25$$

$$[\text{F}^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{2} \leftarrow 0,25$$

$$[\text{HF}_2^-] = \frac{C_{\text{tra}}}{4}$$

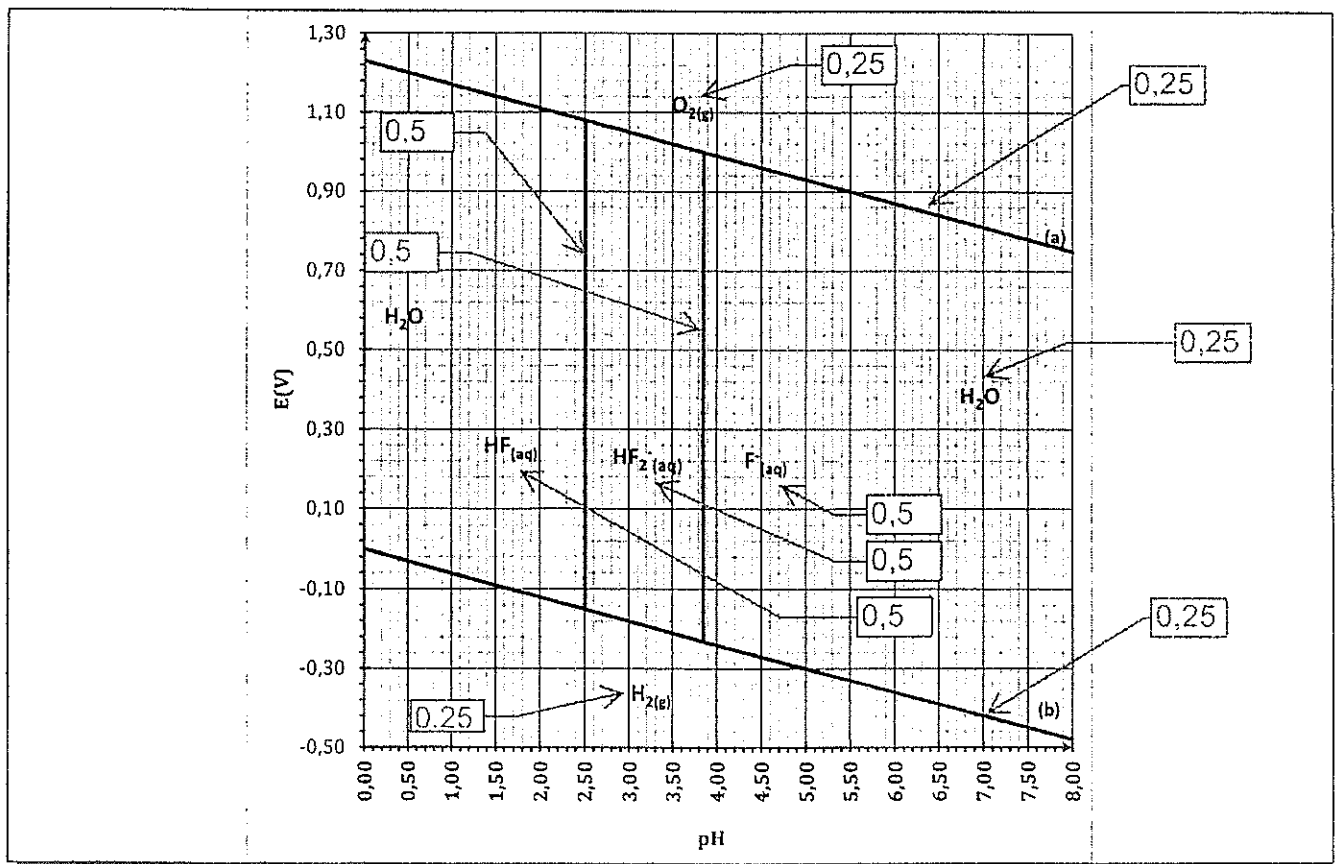
$$\text{pH}_2 = 3,85 + \log_{10}(C_{\text{tra}}) \leftarrow 0,5$$

4) Représenter sur le diagramme ci-dessous :

4-a) les courbes $E_a = f(\text{pH})$ et $E_b = f(\text{pH})$;

4-b) les courbes frontières entre $\text{HF}_{(\text{aq})}$, $\text{F}^-_{(\text{aq})}$ et $\text{HF}_{2(\text{aq})}^-$ pour $C_{\text{tra}} = 1 \text{ mol.L}^{-1}$.

5) Indexer le diagramme obtenu.



Influence de la concentration du tracé sur le diagramme de prédominance précédent :

6) Comment évoluent les frontières du diagramme précédent lorsque :

6-a) C_{tra} augmente : ($C_{tra} > 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ?

pH₁ diminue et pH₂ augmente. ←

0,5

6-b) C_{tra} diminue : ($C_{tra} < 1 \text{ mol.L}^{-1}$) ?

pH₁ augmente et pH₂ diminue. ←

0,5

7) Pour quelle valeur de la concentration de tracé notée C'_{tra} , l'une des espèces $\text{HF}_{(aq)}$, $\text{F}^-_{(aq)}$ ou $\text{HF}^-_{2(aq)}$ devient instable ? L'identifier ?

D'après la question précédente, lorsque C_{tra} diminue pH₁ augmente et pH₂ diminue → pour une certaine valeur de la concentration du tracé, pH₁ = pH₂

$$2,51 - \log_{10}(C'_{tra}) = 3,85 + \log_{10}(C'_{tra}) \quad \leftarrow$$

0,5

$$\log_{10}(C'_{tra}) = \frac{2,51 - 3,85}{2} = -0,67$$

0,25

$$C'_{tra} = 10^{-0,67} = 0,214 \text{ mol.L}^{-1} \quad \leftarrow$$

L'espèce instable : $\text{HF}^-_{2(aq)}$ ←

0,5

8) En déduire alors l'équation de la frontière entre les deux espèces restantes.

Les deux espèces restantes : $\text{HF}_{(aq)}$ et $\text{F}^-_{(aq)}$.

$$\text{HF}_{(aq)} / \text{F}^-_{(aq)} : \quad \text{HF}_{(aq)} = \text{H}^+_{(aq)} + \text{F}^-_{(aq)} \quad K_1^0 = ??$$

$$\text{HF}^-_{2(aq)} = 2\text{F}^-_{(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \quad \Delta_r G_1^0 = -R \times T \times \ln(K_1^0) \quad \leftarrow$$

0,25

$$2\text{HF}_{(aq)} = \text{HF}^-_{2(aq)} + \text{H}^+_{(aq)} \quad \Delta_r G_2^0 = -R \times T \times \ln(K_2^0) \quad \leftarrow$$

0,25

$$\text{HF}_{(aq)} = \text{H}^+_{(aq)} + \text{F}^-_{(aq)} \quad \Delta_r G_3^0 = \frac{\Delta_r G_1^0 + \Delta_r G_2^0}{2} = -R \times T \times \ln(K_3^0)$$

$$\Delta_r G_3^0 = \frac{-R \times T \times \ln(K_1^0 \times K_2^0)}{2}$$

$$\ln(K_3^0) = \frac{\ln(K_1^0 \times K_2^0)}{2}$$

$$K_3^0 = (K_1^0 \times K_2^0)^{\frac{1}{2}} \quad \leftarrow$$

0,5

$$K_3^0 = (10^{-3,85} \times 10^{-2,51})^{\frac{1}{2}} = 10^{-3,18}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_3^0 - \log_{10}\left(\frac{[\text{F}^-]}{[\text{HF}]}\right) = 3,18 \quad \leftarrow$$

0,5

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

PARTIE II : CHIMIE ORGANIQUE

Barème

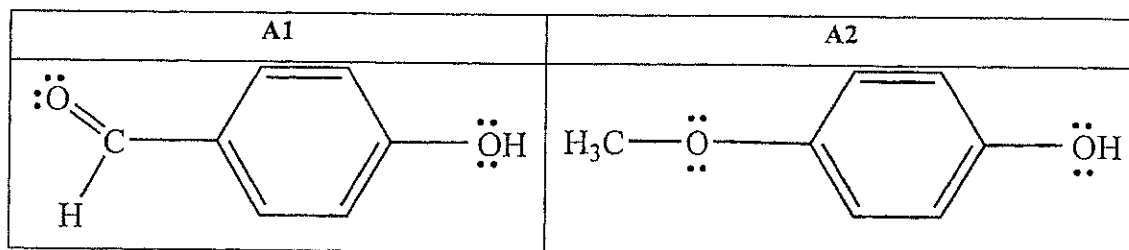
Problème I	2,75 pts
Problème II	5,25 pts

Données relatives à l'ensemble du sujet (Chimie organique)

Élément	H	C	N	O	Br
Numéro atomique	1	6	7	8	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	79,9

Problème I : effets électroniques

On donne ci-dessous les structures des phénols A1 et A2.

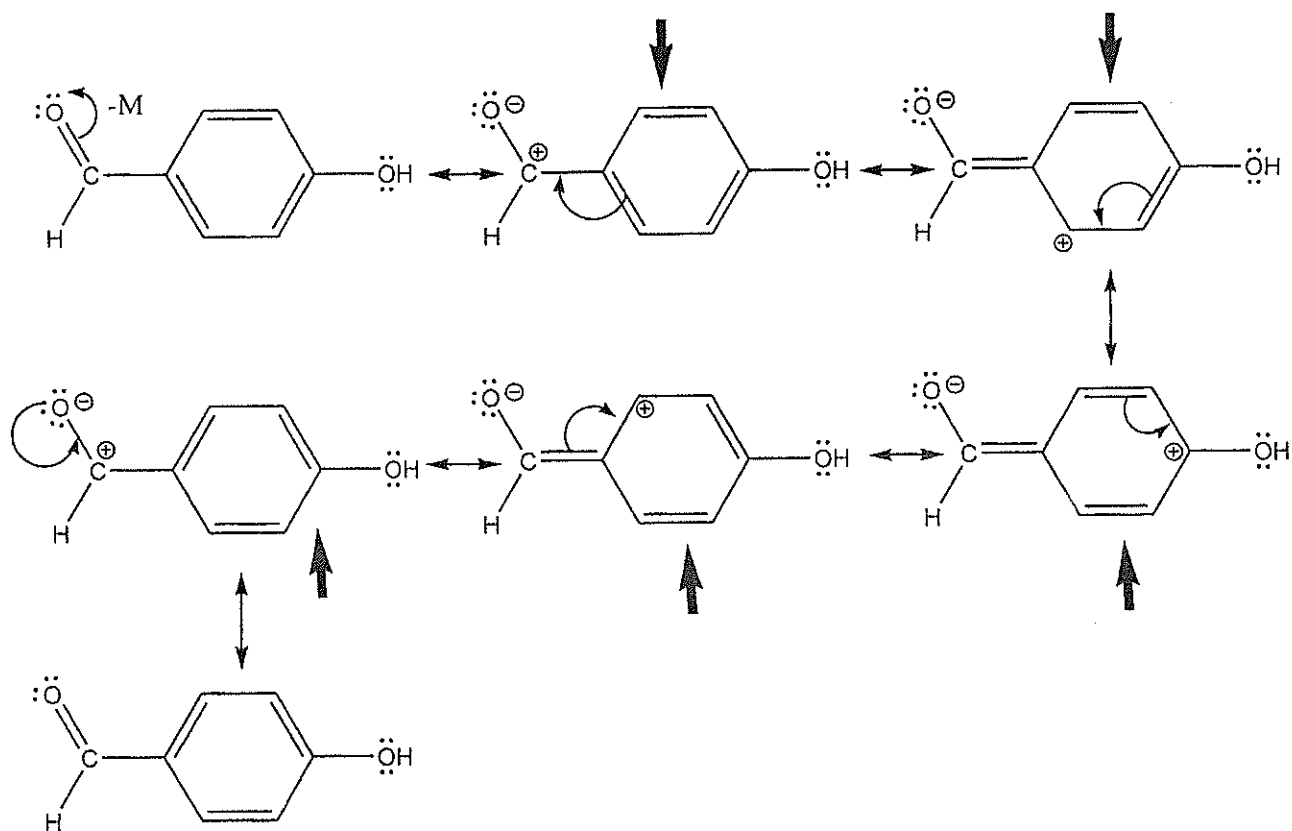


1) Indiquer quels sont les effets électroniques (-I, +I, -M, +M) exercés par les groupes -CHO (dans A1) et H₃CO- (dans A2) sur le reste du cycle phénolique.

Composé		Nature et sens des effets électroniques	Effet prédominant	
A1		Le groupe -CHO exerce les effets inductif et mésomère (-I, -M).	-M	0,25
				+
A2		Le groupe H ₃ CO- exerce les effets inductif et mésomère (-I, +M).	+M	0,25
				+
				0,25

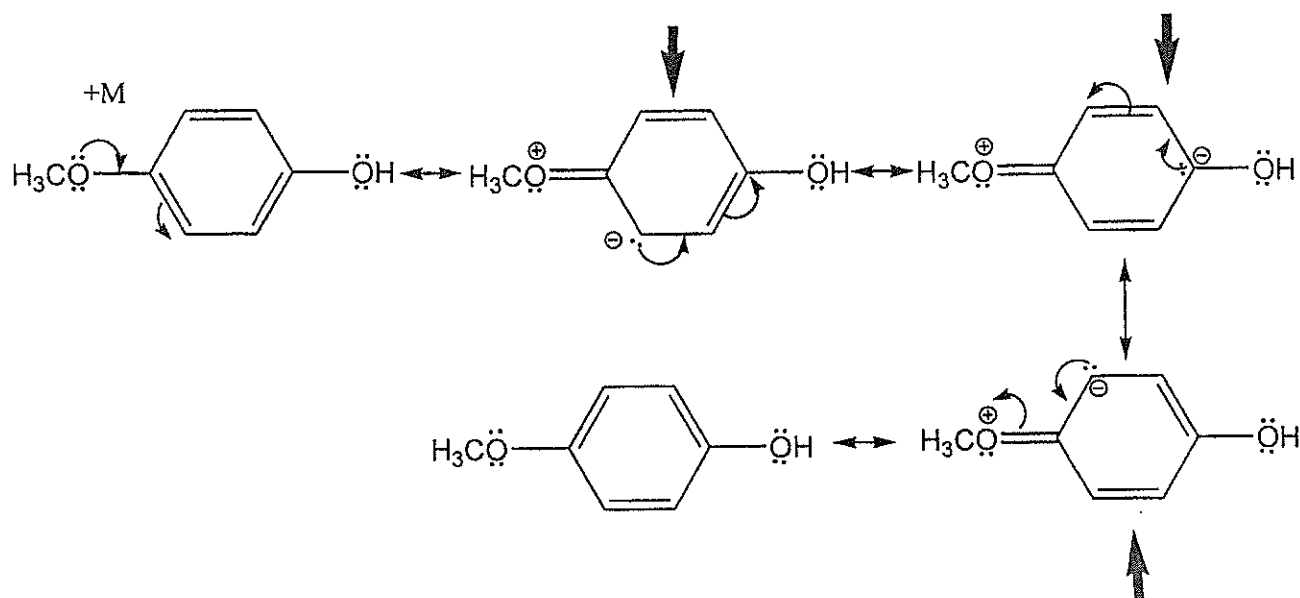
2) Écrire les formes limites les plus probables pour A1 et A2 en tenant compte uniquement des effets électroniques de -CHO (dans A1) et CH₃O- (dans A2).

Formes limites de A1 :



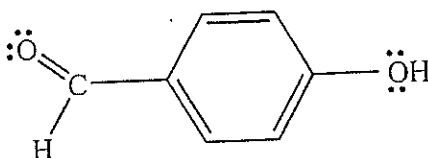
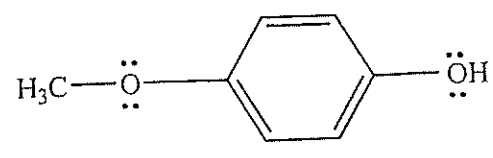
5 x 0,25

Formes limites de A2 :



3 x 0,25

3) Attribuer à chacun des dérivés phénoliques **A1** et **A2** la constante d'acidité correspondante parmi les valeurs de pK_a : 8,0 et 10,2. Justifier le choix.

Composé	A1	A2	
			
pK_a	8,0	10,2	0,5
Justification : Formulation 1 : La molécule A1 : le groupe -CHO exerce des effets attracteurs (-I, -M) qui diminuent la densité électronique sur le reste du cycle et par conséquent sur la liaison -OH, qui devient plus polaire, donc plus acide. De plus la molécule A1 présente plus de formes limites que A2 , ce qui stabilise sa base conjuguée et augmente l'acidité. Ainsi, le pK_a le plus faible correspond à A1 . Formulation 2 : Dans la molécule A2 : le groupe CH_3O- exerce en prédominance l'effet donneur +M qui augmente la densité électronique sur le reste du cycle et par conséquent sur la liaison -OH, qui devient moins polaire, donc moins acide. De plus la molécule A1 présente plus de formes limites que A2 , ce qui stabilise sa base conjuguée et augmente l'acidité. Ainsi, le pK_a le plus faible correspond à A1 .			

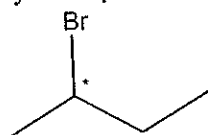
Problème II : stéréochimie et réactivité des dérivés halogénés

PARTIE A

Le (R)-2-bromobutane (composé **B**) subit, en présence de la potasse (KOH) dans le DMSO (diméthylsulfoxyde, $O=S(CH_3)_2$), une réaction de substitution bimoléculaire.

1) Écrire, en le justifiant, la structure de **B** selon la représentation de Cram.

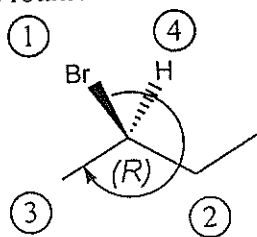
le 2-bromobutane : comporte 1 carbone asymétrique marqué par l'astérisque.



Selon les règles de Cahn, Ingold et Prelog : $Br > Et > Me > H$ car $Z(Br) > Z(C) > Z(H)$.
Donc Br est plus prioritaire et H est le moins prioritaire.

Pour « Et » et « Me », nous regardons le rang suivant : Et : $[C^*, CH_3, H, H] > Me : [C^*, H, H, H]$

- Le groupe le moins prioritaire étant derrière le plan de vision
- le sens de rotation autour du C^* est celui des aiguilles d'une montre \rightarrow configuration R



On aura :

Remarque : Est acceptée la numérotation directe autour du carbone asymétrique.

2) De quel type de réaction de substitution s'agit-il ? Justifier la réponse.

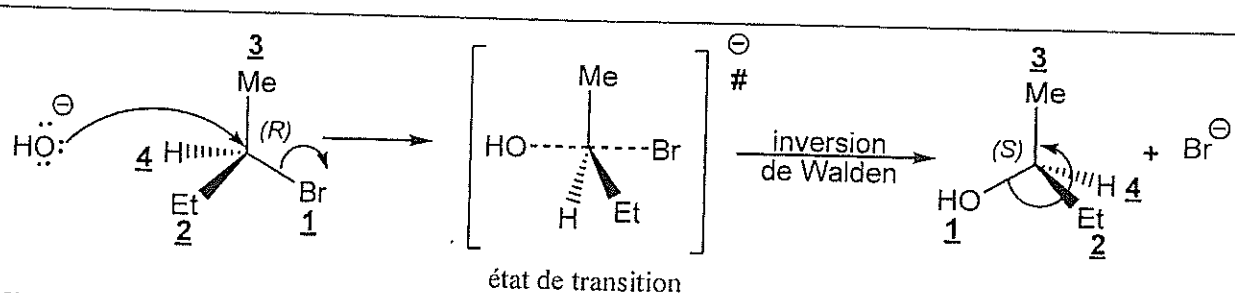
La réaction est une substitution **bimoléculaire**, sa vitesse s'écrit donc $v = k_{\text{obs}}[\text{réactif}][\text{substrat}]$, il s'agit d'une S_N2 .

0,25

0,25

Remarque : est acceptée toute autre formulation cohérente.

3) Détailler le mécanisme de cette réaction et déterminer, en le justifiant, la configuration du ou des produit(s) obtenu(s).



0,5

+

0,5

Il s'agit d'une S_N2 qui s'accompagne toujours d'une inversion de Walden, et dans ce cas, nous avons également une inversion de configuration.

D'après les règles de CIP la configuration du produit est S

$\text{HO} > \text{Et} > \text{Me} > \text{H}$

4) Donner le nom systématique du (ou des) produit(s) de la réaction.

La réaction donne un seul produit : le (S)-butan-2-ol

0,25

PARTIE B

Dans l'eau (solvant polaire), le composé **B** subit une réaction de substitution donnant lieu à un mélange racémique de produits.

1) Définir l'expression « *mélange racémique* ».

Un mélange racémique est un mélange en proportions égales d'énantiomères d'un composé chiral.

Remarque : est acceptée toute autre formulation cohérente.

0,25

2) Quel est le pouvoir rotatoire global d'un mélange racémique ? Justifier.

Le pouvoir rotatoire global du mélange racémique est nul (50% dextrogyre + 50% lévogyre).

$\alpha_{\text{globale}} = \alpha_{(d)} + \alpha_{(l)} = 0$ car $\alpha_{(d)} = -\alpha_{(l)}$

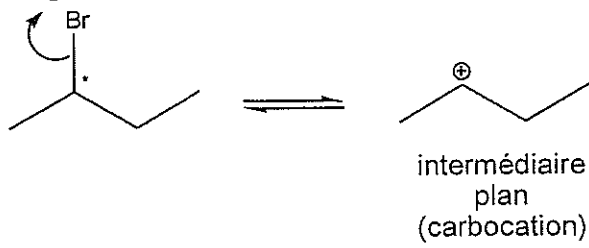
Remarque : est acceptée toute autre formulation cohérente.

0,25

3) Détailler le mécanisme de la réaction du composé **B** dans l'eau en précisant la configuration des produits obtenus.

Le solvant polaire favorise le mécanisme $S_N1 \rightarrow$ le produit de la réaction est un mélange racémique. Le mécanisme se fait en deux étapes :

Etape 1 : formation d'un carbocation

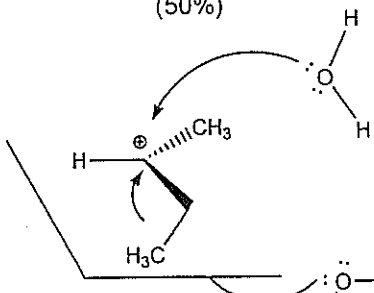


intermédiaire plan (carbocation)

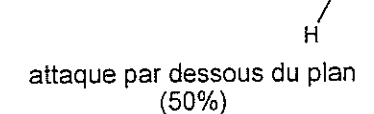
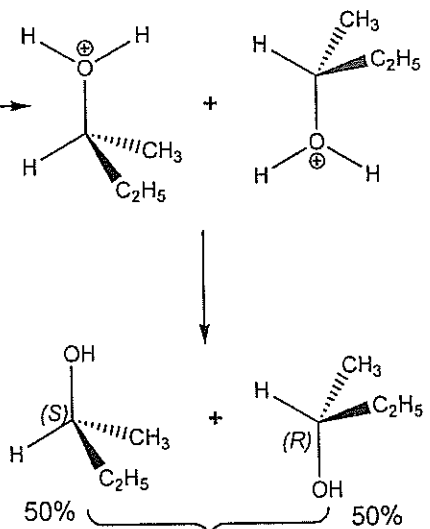
c'est une étape cinétiquement lente.

Etape 2 : Attaque du nucléophile (H_2O) :

attaque par dessus du plan (50%)



attaque par dessous du plan (50%)

Mélange racémique

50% 50%

4) Démontrer que, pour cette réaction, le temps de demi-réaction $t_{1/2}$ est indépendant des concentrations du substrat et du réactif.

La réaction donne lieu à mélange racémique de produits : il s'agit donc d'une S_N1 (substitution nucléophile d'ordre 1).

$$v = -\frac{\partial[B]}{\partial t} \approx k_{obs} [B]^1$$

$$\Rightarrow \int_{[B]_0}^{[B]_t} \left(-\frac{\partial[B]}{\partial t} \right) dt = \int_0^t k_{obs} dt$$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{[B]_t}{[B]_0}\right) = -k_{obs} t$$

Pour $t_{1/2}$ on aura $[B]_t = \frac{1}{2} [B]_0$

$$\Rightarrow \ln\left(\frac{1}{2}\right) = -k_{obs} t_{1/2} \Rightarrow t_{1/2} = \frac{\ln(2)}{k_{obs}}, \text{ ce qui ne dépend pas des concentrations.}$$

PARTIE C

Dans les deux cas précédents (*PARTIE A* et *PARTIE B*), les réactions de substitution peuvent être accompagnées de réactions d'élimination.

1) Dans le DMSO (*PARTIE A*)

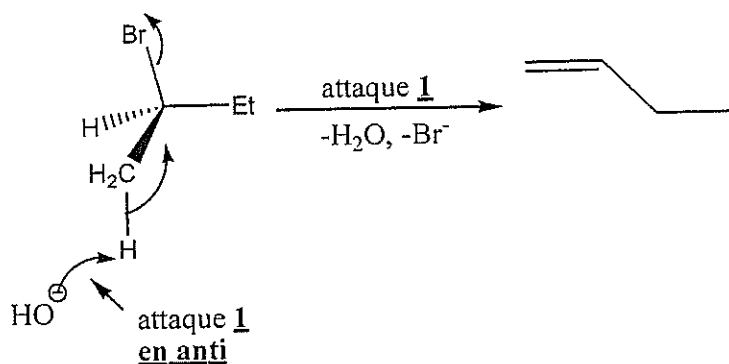
1-a) Prévoir le type de mécanisme de la réaction d'élimination.

La réaction S_N2 précédemment enregistrée dans le DMSO est normalement accompagnée d'une réaction d'élimination du même ordre : E_2 .

0,25

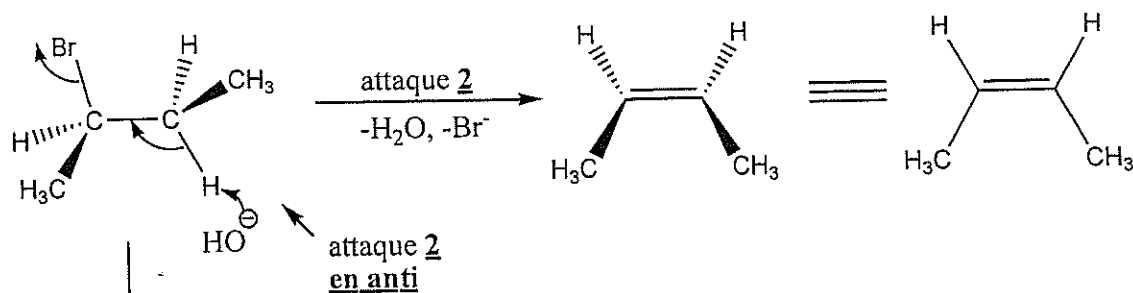
1-b) Détailler ce mécanisme..

La β élimination de HBr fait intervenir l'hydrogène du groupe méthyle.



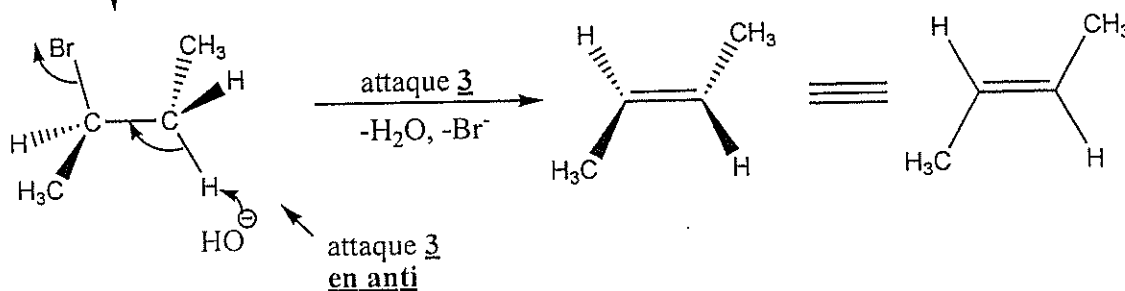
0,25

La β élimination de HBr fait intervenir l'hydrogène du CH_2 appartenant au groupe éthyle.



0,25

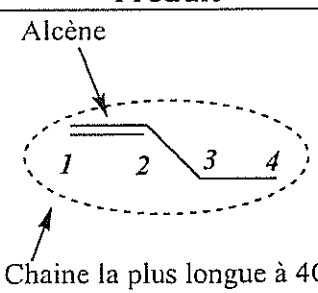
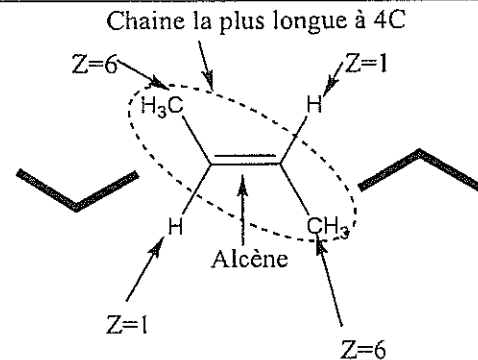
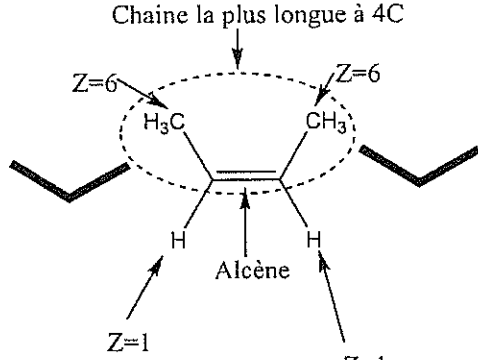
Rotation autour de la liaison σ_{C-C}



0,25

0,25

1-c) Donner les différents produits de cette réaction en précisant le nom et la stéréochimie de chacun d'eux.

Produit	Stereochimie	Nomenclature	
	aucune	butène ou but-1-ène	0,25 + 0,25 + 0,25
	(E)	(E)-but-2-ène	0,25 + 0,25 + 0,25
	(Z)	(Z)-but-2-ène	0,25 + 0,25 + 0,25

1-d) Quel est le produit majoritaire ? Justifier.

<p>Le (E)-but-2-ène est l'alcène le plus substitué (règle de Zaisev) et présente ses substituants en position trans (position présentant le moins d'encombrement). C'est donc le produit majoritaire.</p>	0,25
	0,25

2) Dans H₂O (PARTIE B)

2-a) Prévoir le type de mécanisme de la réaction d'élimination.

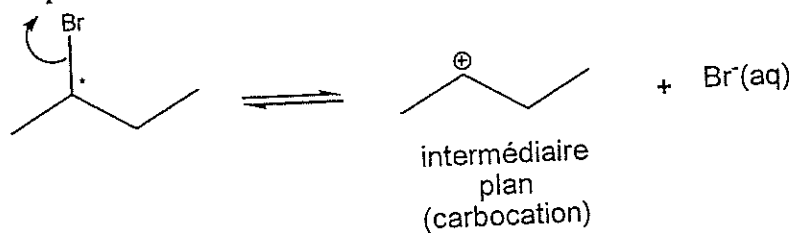
La réaction S_N1 précédemment enregistrée dans le H₂O est normalement accompagnée d'une réaction d'élimination du même ordre : E₁.

0,25

2-b) Détailler le mécanisme de cette réaction.

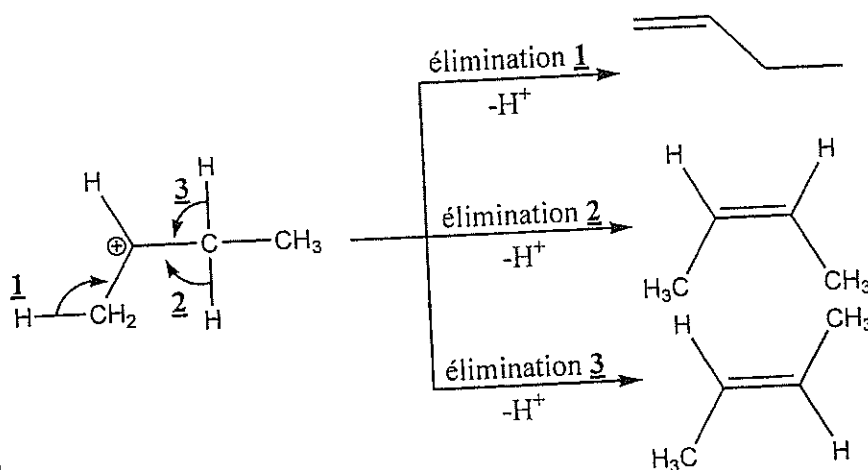
Mécanisme en deux étapes :

Etape 1 : formation d'un carbocation



c'est une étape cinétiquement lente.

Etape 2 : Elimination de H⁺



0,25

0,25

0,25

0,25

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

Fin de l'épreuve