

Corrigé de l'épreuve de chimie

Concours biologie et géologie

Session Juin 2012

Instructions

- *Cette épreuve comporte deux parties indépendantes.*
 - *La première partie (chimie inorganique) comporte 9 pages (p1-p9).*
 - *La deuxième partie (chimie organique) comporte 7 pages (p10-p16).*
- *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	2,50 pts
Problème II	2,25 pts
Problème III	2,25pts
Problème IV	2,50 pts
Problème V	2,50 pts

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

Masses molaires atomiques ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) : du sodium Na = 23 et du fluor F = 19.

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

Célérité de la lumière dans le vide : $c = 3 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$.

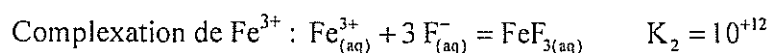
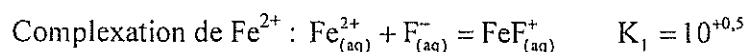
Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$.

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

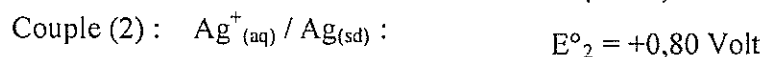
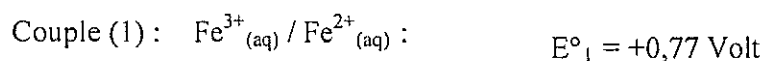
À la température $T = 298 \text{ K}$:

Constante d'autoprotolyse de l'eau : $K_e = 10^{-14}$.

Constantes des réactions de complexation :



Potentiels standard d'oxydoréduction :



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

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 : atomistique

L'élément fluor est symbolisé par ${}^{19}_9\text{F}$.

1) Donner la composition de l'atome de fluor.

9 protons ; 10 neutrons et 9 électrons. ← 3

2) Indiquer la structure électronique du fluor dans son état fondamental.

${}_9\text{F} : 1s^2 2s^2 2p^5$ ← 1,5

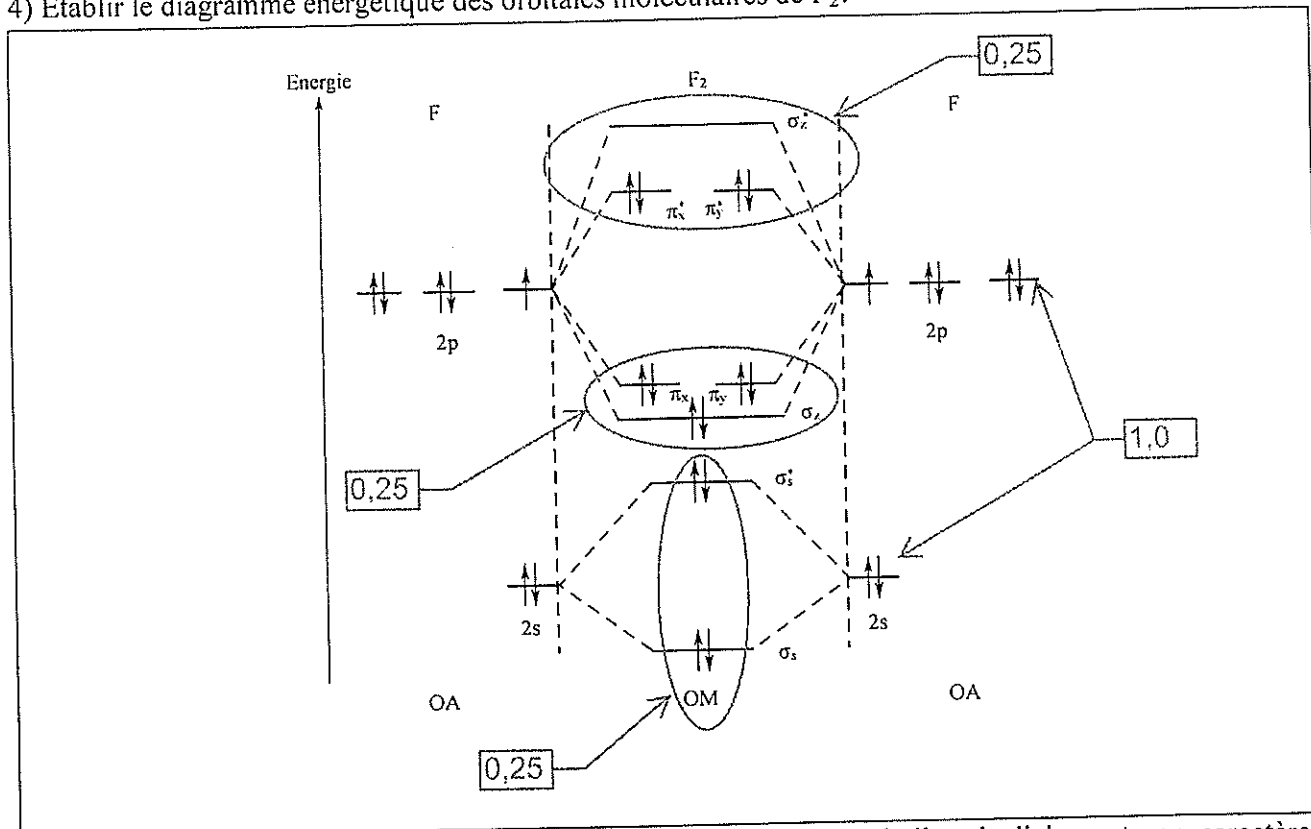
3) Situer cet élément (ligne et colonne) dans le tableau de classification périodique.

2^{ème} ligne ; 17^{ème} colonne,

1,0 ← 2,0

On considère la molécule de difluor F_2 .

4) Établir le diagramme énergétique des orbitales moléculaires de F_2 .



5) En déduire pour cette molécule : sa structure électronique, son indice de liaison et son caractère magnétique.

Structure électronique : $(\sigma_s)^2 (\sigma_s^*)^2 (\sigma_z)^2 (\pi_x)^2 = (\pi_y)^2 (\pi_x^*)^2 = (\pi_y^*)^2$ ← 0,25

Indice de liaison : $iL = \frac{n_{e^-}^{\text{liant}} - n_{e^-}^{\text{antiliant}}}{2} = \frac{8 - 6}{2} = 1$ ← 0,25

Caractère magnétique : pas d'électron célibataire donc diamagnétique. ← 0,25

Problème II : étude d'une pile

On constitue une pile en prenant :

- À gauche, un bécher A où on introduit 50 cm^3 d'une solution de Fe^{2+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et 50 cm^3 d'une solution de Fe^{3+} à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ dans H_2SO_4 concentré puis on y plonge une électrode de platine.
- À droite, un bécher B où on introduit 100 cm^3 d'une solution de nitrate d'argent (AgNO_3) à $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ et une électrode d'argent.
- On relie les deux béchers par un pont salin au nitrate d'ammonium NH_4NO_3 .
- On mesure la force électromotrice (fem) de la pile à l'aide d'un millivoltmètre.

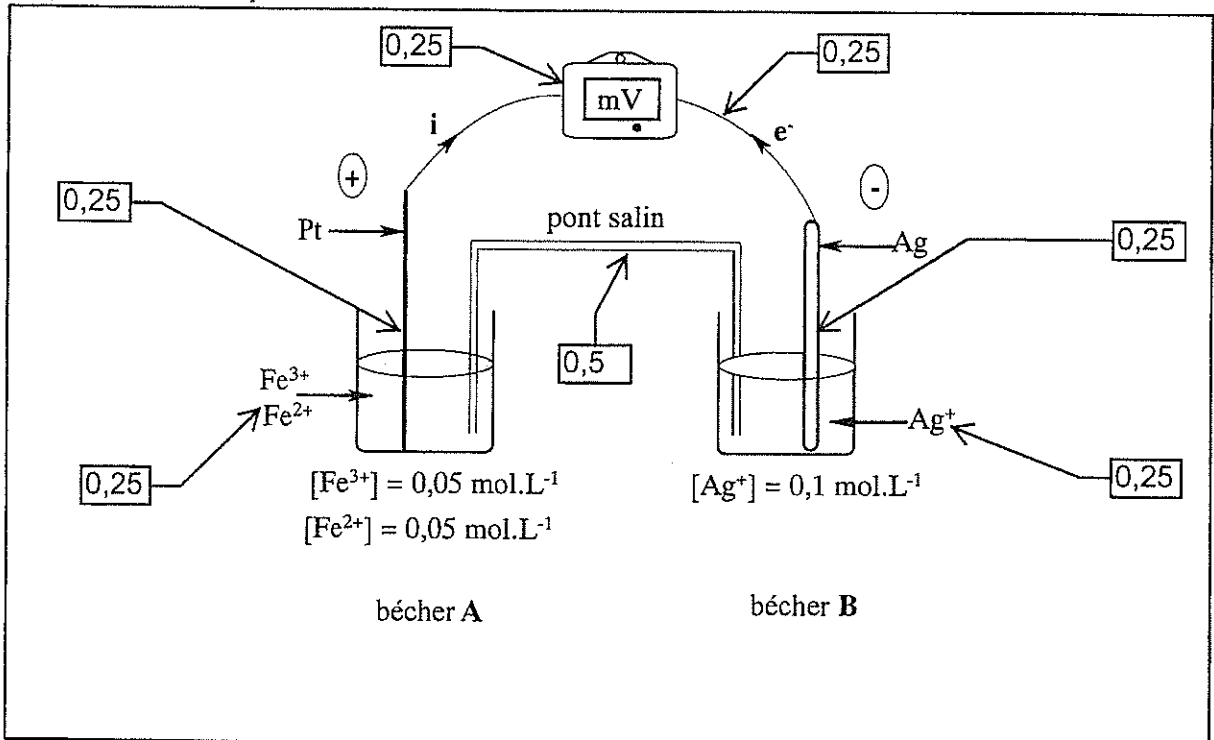
1)

1-a) Calculer les concentrations des ions Fe^{2+} et Fe^{3+} dans le bécher A.

$$[\text{Fe}^{2+}] = \frac{[\text{Fe}^{2+}]_1 \times V_1}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,1 \times 50 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \leftarrow 0,5$$

$$[\text{Fe}^{3+}] = \frac{[\text{Fe}^{3+}]_2 \times V_2}{V_{\text{tot}}} = \frac{0,1 \times 50 \times 10^{-3}}{100 \times 10^{-3}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1} \leftarrow 0,5$$

1-b) Schématiser la pile.



1-c) Donner l'expression puis calculer la fem ε_1 de cette pile.

$$\varepsilon_1 = E_D - E_G \leftarrow 0,25$$

$$E_D = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log_{10}([\text{Ag}^+]) \leftarrow 0,25$$

$$E_G = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right) \leftarrow 0,25$$

$$\varepsilon_1 = E_D - E_G = 0,80 - 0,06 - 0,77 = -0,03 \text{ V} \leftarrow 0,25$$

1-d) En déduire la polarité de la pile, le sens de déplacement des électrons et la réaction qui se déroule lorsque la pile débite.

$\varepsilon_1 = -0,03 \text{ V} < 0$ 0,25
 Le bécher **A** : électrode en platine : pôle + : réduction : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 1e^- = \text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}$ 0,25
 Le bécher **B** : électrode en argent : pôle - : oxydation : $\text{Ag}_{(\text{sd})} = \text{Ag}^+ + 1e^-$
 Les électrons se déplacent de **B** vers **A**. 0,25
 La réaction $\text{Fe}^{3+} + \text{Ag}_{(\text{sd})} = \text{Ag}^+ + \text{Fe}^{2+}$ possible spontanément dans de sens direct

2) On considère la pile décrite précédemment avec dans le bécher **A** : $[\text{Fe}^{2+}]_{\text{init}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{init}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$. On introduit dans ce bécher sans variation de volume, une masse de fluorure de sodium NaF (électrolyte fort) égale à 0,42 g.

2-a) Écrire les réactions qui se produisent dans le bécher **A**, après l'ajout de NaF.

Complexation de Fe^{2+} : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+} + \text{F}_{(\text{aq})}^- = \text{FeF}_{(\text{aq})}^+$ 0,25
 Complexation de Fe^{3+} : $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{F}_{(\text{aq})}^- = \text{FeF}_{3(\text{aq})}$ 0,25

2-b) Préciser la réaction prépondérante. Justifier.

$\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+} + 3 \text{F}_{(\text{aq})}^- = \text{FeF}_{3(\text{aq})}$ $K_2 = 10^{12} \gg 1$ 0,5

2-c) La réaction prépondérante est considérée comme totale. Déterminer alors les concentrations des ions Fe^{3+} , Fe^{2+} et F^- à l'équilibre.

Concentration de Fe^{3+} à l'équilibre :

$\text{Fe}^{3+} + 3\text{F}^- = \text{FeF}_3$ $K_2 = \left(\frac{[\text{FeF}_3]}{[\text{F}^-]^3 \times [\text{Fe}^{3+}]} \right)_{\text{eq}} = 10^{12}$ 0,25

$[\text{F}^-]_{\text{init}} = \frac{n_{\text{F}^-}}{V_{\text{tot}}} = \frac{m_{\text{NaF}}}{M_{\text{NaF}} \times V_{\text{tot}}} = \frac{0,42}{42 \times 0,1} = 0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ 0,25

$[\text{F}^-]_{\text{init}} < 3 \times [\text{Fe}^{3+}]_{\text{init}} = 0,15 \text{ mol.L}^{-1}$: F en défaut \rightarrow réaction totale 0,25

$K_2 \gg 1$: Réaction quasi-totale : $[\text{FeF}_3]_{\text{eq}} = \frac{[\text{F}^-]_{\text{init}}}{3} = \frac{0,1}{3} = 0,033 \text{ mol.L}^{-1}$ 0,25

$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{init}} - [\text{FeF}_3]_{\text{eq}} = 0,017 \text{ mol.L}^{-1}$ 0,25

Concentration de F^- à l'équilibre :

$[\text{F}^-]_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\left(\frac{[\text{FeF}_3]_{\text{eq}}}{[\text{Fe}^{3+}]_{\text{eq}} \times K_2} \right)}$

$[\text{F}^-]_{\text{eq}} = \sqrt[3]{\left(\frac{0,033}{0,017 \times 10^{12}} \right)} = 1,26 \times 10^{-4} \text{ mol.L}^{-1}$ 0,5

Concentration de Fe^{2+} à l'équilibre:

$\text{Fe}^{2+} + \text{F}^- = \text{FeF}^+$ $K_1 = \left(\frac{[\text{FeF}^+]}{[\text{F}^-] \times [\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{eq}} = 10^{0,5}$ 0,25

$\left(\frac{[\text{FeF}^+]}{[\text{Fe}^{2+}]} \right)_{\text{eq}} = [\text{F}^-]_{\text{eq}} \times K_1 = 1,26 \times 10^{-4} \times 10^{0,5} = 3,98 \times 10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ 0,25

$[\text{FeF}^+]_{\text{eq}} \ll [\text{Fe}^{2+}]_{\text{eq}} \approx [\text{Fe}^{2+}]_{\text{initial}} = 0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ 0,25

2-d) En déduire la nouvelle valeur de la fem ϵ_2 .

$$\epsilon_2 = E_D - E_G$$

$$E_D = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,06 \times \log_{10}([\text{Ag}^+])$$

$$E_G = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}\right)$$

$$\epsilon_2 = E_D - E_G = (0,80 - 0,06) - \left(0,77 + 0,06 \times \log_{10}\left(\frac{0,017}{0,05}\right)\right) = 0 \text{ V}$$

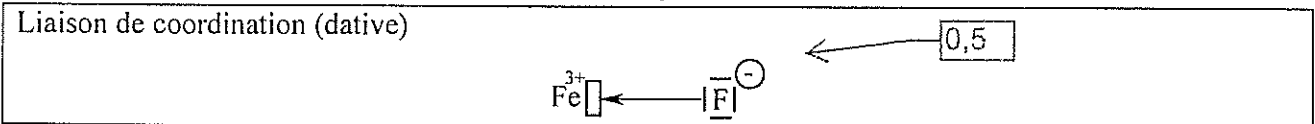
Problème III : chimie de coordination

On considère le complexe de formule chimique $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

1) Le fer Fe est l'élément de numéro atomique 26. Sa structure électronique est : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. En déduire la structure électronique du cation Fe^{3+} .

$$\text{Fe}^{3+} : 1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$$

2) Quelle est la nature des liaisons Fe – F dans le complexe étudié ?

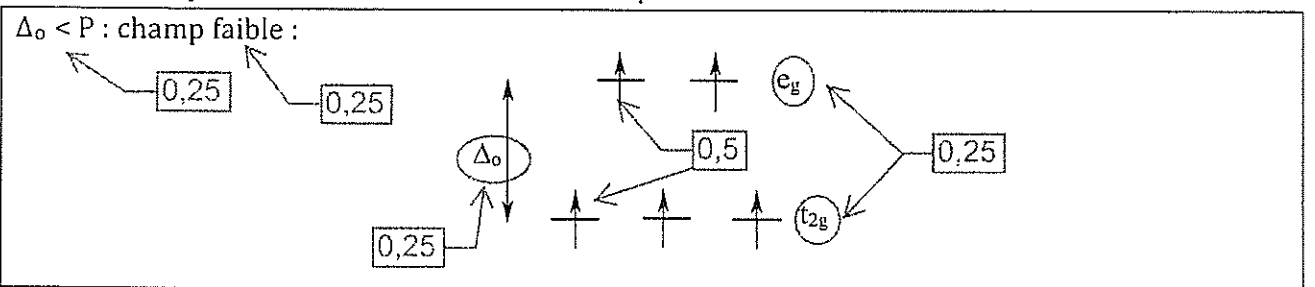


3) Donner le nom du complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$.

Ion hexafluoroferrate (III)

L'éclatement du champ de ligand est $\Delta_o = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et l'énergie d'appariement des électrons d dans l'ion Fe^{3+} est $P = 286 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

4) Donner la répartition des électrons d dans ce complexe.



5) Indiquer la géométrie de ce complexe ainsi que l'état d'hybridation du fer.

Géométrie : octaédrique

Hybridation : sp^3d^2

6) Calculer le moment magnétique de $[\text{FeF}_6]^{3-}$ exprimé en magnéton de Bohr.

$$\mu = \sqrt{n \times (n + 2)} \times \mu_B$$

Où n est le nombre d'électrons célibataire = 5.

$$\mu = \sqrt{35} \times \mu_B = 5,92 \mu_B$$

Lorsqu'une substance absorbe une certaine partie du spectre, elle se trouve colorée en couleur complémentaire. On donne, dans le tableau ci-dessous, les longueurs d'onde λ (en nm) correspondantes aux différentes couleurs du spectre visible ainsi que les couleurs complémentaires.

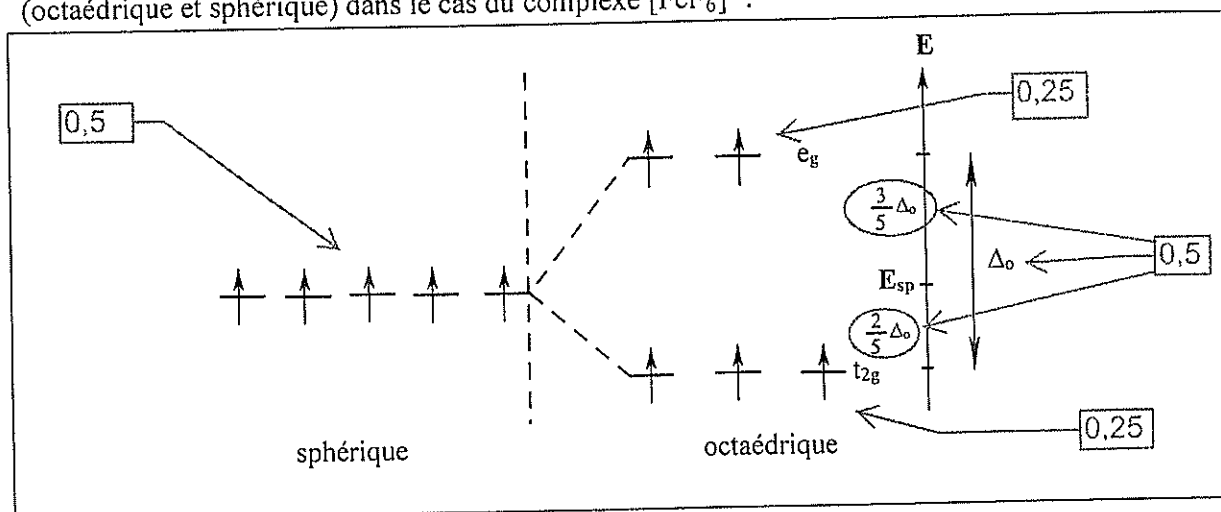
Longueurs d'ondes λ (nm)	Couleur absorbée	Couleur observée
400 - 435	violet	vert - jaune
435 - 480	bleu	jaune
480 - 490	bleu - vert	orangé
490 - 500	vert - bleu	rouge
500 - 560	vert	pourpre
560 - 580	vert - jaune	violet
580 - 595	jaune	bleu
595 - 605	orangé	bleu - vert
605 - 750	rouge	vert - bleu

7) Quelle est la couleur d'une solution aqueuse contenant le complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$?

$\Delta_o = N_A \times \frac{h \times c}{\lambda} = 160 \text{ kJ.mol}^{-1}$ ← 0,5
 $\lambda = N_A \times \frac{h \times c}{\Delta_o}$ ← 0,5
 $\lambda = 6,023 \times 10^{23} \times \frac{6,62 \times 10^{-34} \times 3 \times 10^8}{160 \times 10^3} = 747 \text{ nm}$ ← 0,25
 La couleur absorbée est rouge → la couleur observée est le vert-bleu.

8) On pose : l'énergie molaire de stabilisation du champ cristallin (ESCC) comme la différence entre l'énergie molaire de la configuration dans le champ octaédrique et l'énergie molaire dans l'environnement sphérique équivalent.

8-a) Représenter la répartition des électrons « d » dans les deux environnements considérés (octaédrique et sphérique) dans le cas du complexe $[\text{FeF}_6]^{3-}$.



8-b) En déduire la valeur de ESCC

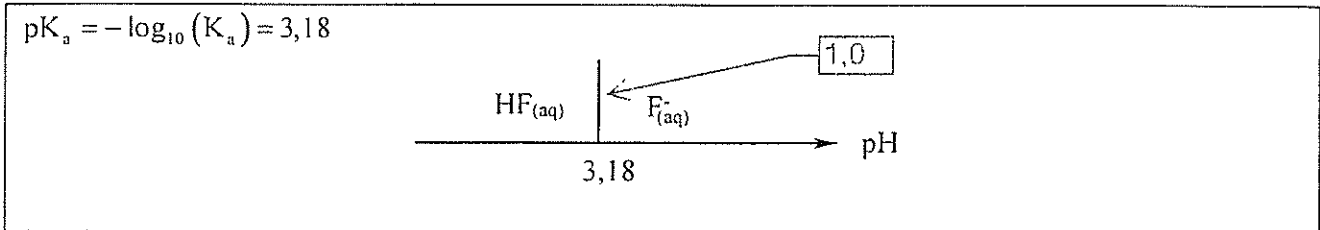
$$\text{ESCC} = 5 \times E_{\text{sp}} - \left(2 \times E_{\text{sp}} + 2 \times \left(\frac{3}{5} \times \Delta_o \right) + 3 \times E_{\text{sp}} + 3 \times \left(-\frac{2}{5} \times \Delta_o \right) \right)$$
 ← 1,0

$$\text{ESCC} = 2 \times \left(\frac{3}{5} \times \Delta_o \right) - 3 \times \left(\frac{2}{5} \times \Delta_o \right) = 0 \text{ kJ.mol}^{-1}$$
 ← 0,25

Problème IV : équilibres acido-basiques.

Le couple acide fluorhydrique $\text{HF}_{(\text{aq})}$ / ion fluorure $\text{F}_{(\text{aq})}^-$ correspond à la constante d'acidité : $K_a = 6,3 \times 10^{-4}$ à 298 K.

1) Donner le diagramme de prédominance des espèces acido-basique de ce couple.



2) Rappeler l'expression du pH d'une solution d'acide faible.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a - \log_{10}([\text{Acide}]))$$

3) Calculer la valeur (pH_A) du pH d'une solution aqueuse (solution A) d'acide fluorhydrique de concentration $C_A = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

$$\text{pH}_A = \frac{1}{2} \times (3,18 - \log_{10}(0,1)) = 2,09$$

4) Donner l'expression du pH d'une solution de base faible.

$$\text{pH} = \frac{1}{2} \times (\text{p}K_a + \text{p}K_e + \log_{10}([\text{Base}]))$$

5) Calculer la valeur (pH_B) du pH d'une solution aqueuse (solution B) de fluorure de sodium de concentration $C_B = 0,1 \text{ mol. L}^{-1}$.

$$\text{pH}_B = \frac{1}{2} \times (3,18 + 14 + \log_{10}(0,1)) = 8,09$$

6) Définir un mélange tampon.

C'est un mélange d'un acide faible et sa base conjuguée en proportions comparables.

7) Énumérer les principales propriétés d'un mélange tampon.

- pH varie peu lors de l'ajout de quantités modérées d'un acide fort ou d'une base forte.
- pH ne varie pratiquement pas par dilution modérée.

8) Calculer la valeur (pH_C) du pH de la solution (solution C) obtenue par mélange de 50 mL de la solution A avec 100 mL de la solution B.

$$[\text{Base}] = \frac{n_B}{V} = \frac{C_B \times V_B}{V} = \frac{0,1 \times 100}{150}$$

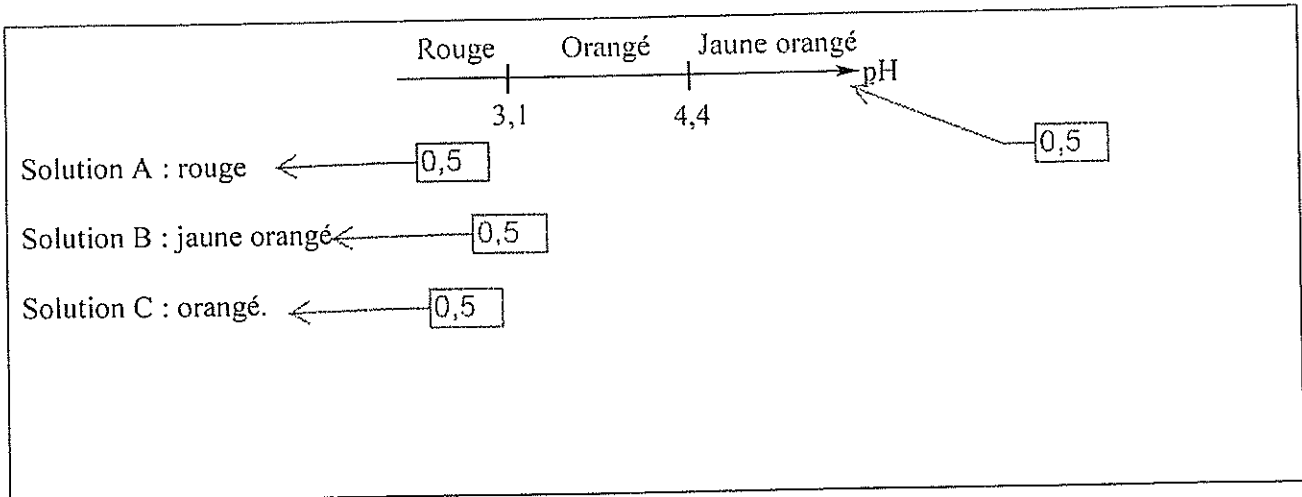
$$[\text{Acide}] = \frac{n_A}{V} = \frac{C_A \times V_A}{V} = \frac{0,1 \times 50}{150}$$

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10}\left(\frac{[\text{Base}]}{[\text{Acide}]}\right)$$

$$\text{pH}_C = 3,18 + \log_{10}(2) = 3,42$$

L'orangé de méthyle est un indicateur coloré dont la zone de virage est [3,1 - 4,4]. La forme acide est de couleur rouge et la forme basique est jaune-orangé.

9) Quelles seront les colorations des solutions A, B et C lorsqu'on y introduit quelques gouttes d'une solution d'orangé de méthyle.

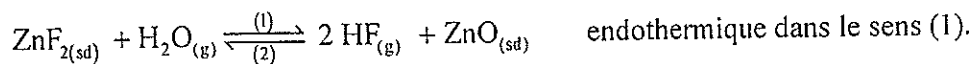


Problème V : équilibre chimique

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.

On considère la réaction d'équation bilan :



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

1-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. ←

1-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. ←

1-c) d'une faible addition de $\text{ZnF}_{2(\text{sd})}$ 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). ←

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

À l'équilibre : $Q = K_T^0 = \left[\frac{(p_{\text{HF}}/p^0)^2}{p_{\text{H}_2\text{O}}/p^0} \right]_{\text{c}_{\text{q}}} = \left(\frac{p_{\text{HF}}^2}{p_{\text{H}_2\text{O}} \times p^0} \right)_{\text{c}_{\text{q}}} \leftarrow \text{input } 1,0$

3)

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

3-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.

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

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

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

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

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

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

FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE INORGANIQUE

PARTIE II : CHIMIE ORGANIQUE

Barème

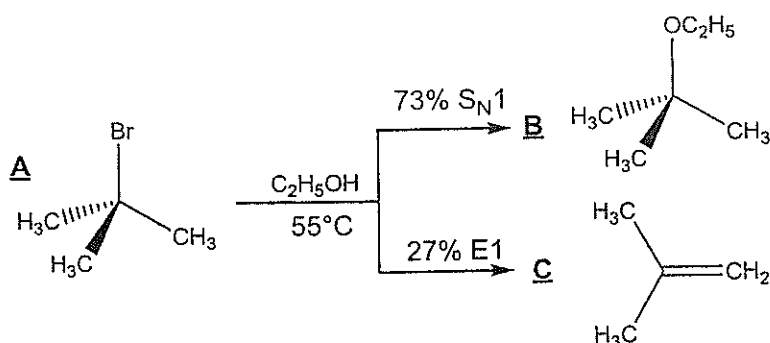
Problème I	2,50 pts
Problème II	5,50 pts

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

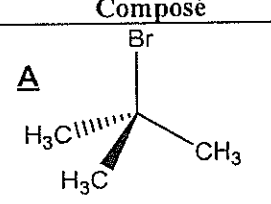
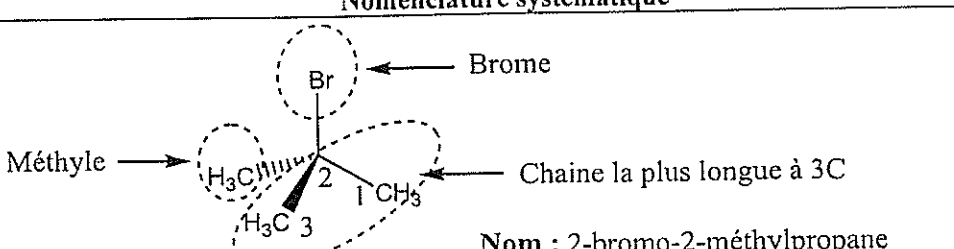
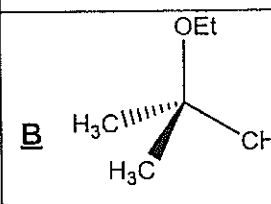
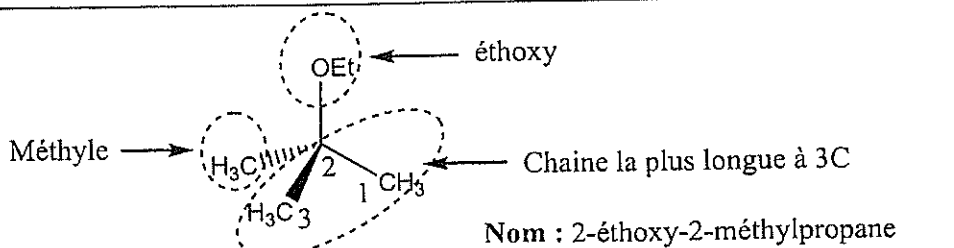
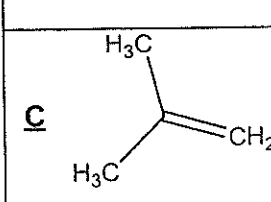
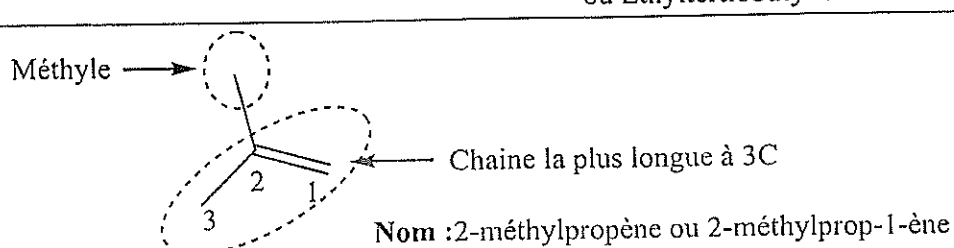
Élément	H	C	N	O	Br
Numéro atomique	1	6	7	8	35
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	1,0	12,0	14,0	16,0	79,9

Problème I : réactivité d'un dérivé halogéné

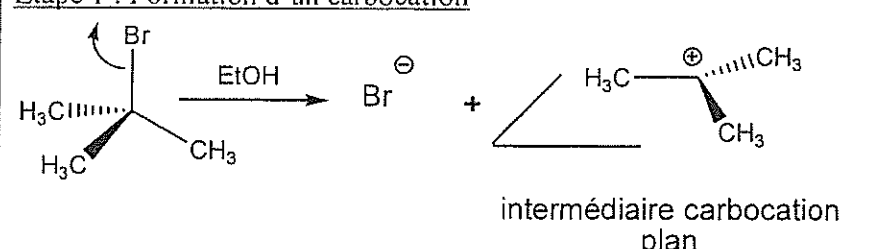
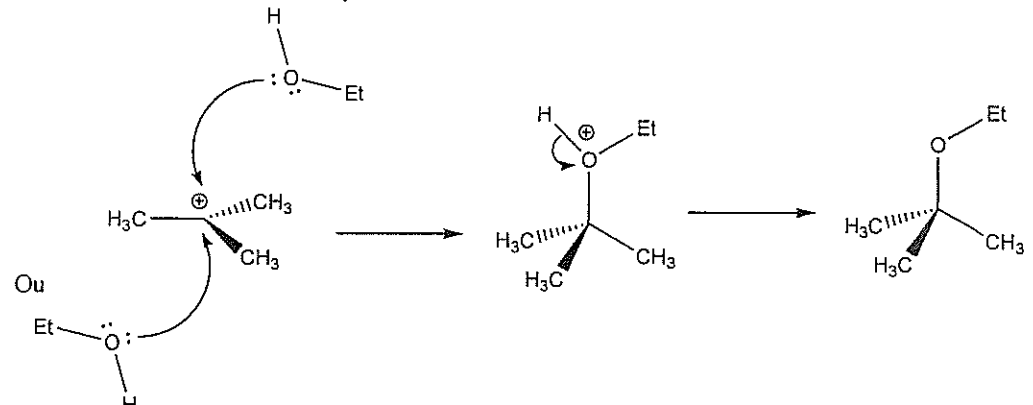
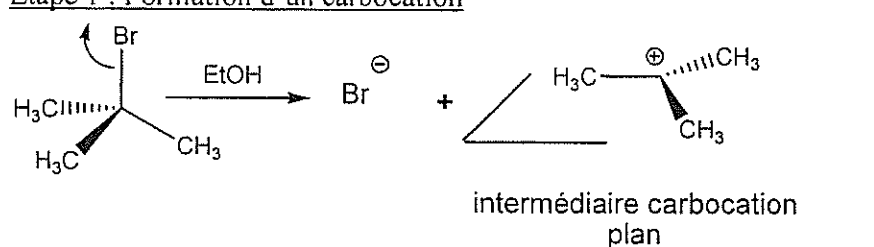
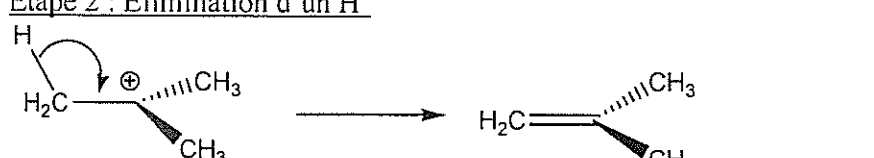
On se propose d'étudier la réaction suivante :



1) Donner les noms (selon la nomenclature systématique) de A, B et C.

Composé	Nomenclature systématique	
A 	 <p style="text-align: right;">Nom : 2-bromo-2-méthylpropane</p>	0,5
B 	 <p style="text-align: right;">Nom : 2-éthoxy-2-méthylpropane ou Ethyltertiobutyl éther</p>	0,5
C 	 <p style="text-align: right;">Nom : 2-méthylpropène ou 2-méthylprop-1-ène</p>	0,5

2) Détailler les mécanismes S_N1 et $E1$ de réactions de la molécule A avec l'éthanol et donner les expressions des vitesses respectives de réactions.

<p><u>mécanisme S_N1 :</u> <u>Etape 1 : Formation d'un carbocation</u></p>  <p>intermédiaire carbocation plan</p> <p><u>Etape 2 : attaque du nucléophile</u></p>  <p>Ou</p>	0,75
<p><u>Expression de la vitesse :</u> La première étape est l'étape déterminante $v = k[R-Br]$.</p>	0,25
<p><u>mécanisme $E1$:</u> <u>Etape 1 : Formation d'un carbocation</u></p>  <p>intermédiaire carbocation plan</p> <p><u>Etape 2 : Elimination d'un H^+</u></p> 	0,75
<p><u>Expression de la vitesse :</u> La première étape est l'étape déterminante $v = k[R-Br]$.</p>	0,25

3) Discuter l'absence des mécanismes bimoléculaires S_N2 et $E2$ entre la molécule A et l'éthanol à $55^\circ C$.

<p>La molécule R-Z est un dérivé tertiaire, le carbocation obtenu dans le cas des mécanismes S_N1 et $E1$ serait particulièrement stable. Les mécanismes bimoléculaires S_N2 et $E2$ étant généralement favorisés pour les dérivés primaires.</p>	1
--	---

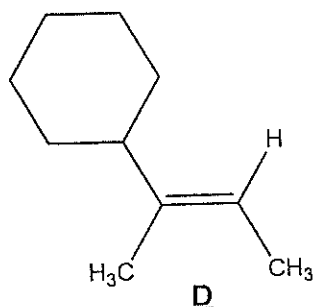
4) Dans les mêmes conditions (dans l'éthanol et à $55^\circ C$) et en présence d'éthanolate de sodium (EtO^- , Na^+) concentré, on obtient presque exclusivement le produit de l'élimination $E2$. Interpréter ce résultat.

<p>L'éthanolate de sodium est une base forte, qui favorise l'élimination par rapport à la substitution. En milieu concentré la cinétique du mécanisme $E2$ au dépend de $E1$ est accélérée car la vitesse de $E2$ dépend de la concentration de la base. Dans le cas étudié, la concentration de la base est suffisante pour obtenir exclusivement le mécanisme $E2$.</p>	1
--	---

Problème II : les alcènes

PARTIE A : stéréochimie

On considère la molécule **D** suivante :



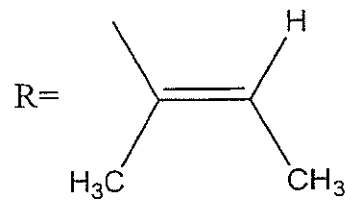
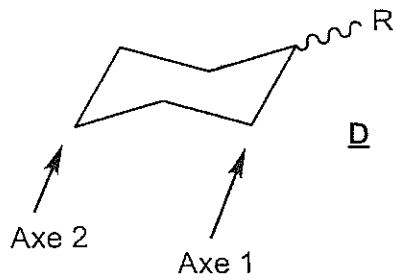
1) Indiquer le type de stéréoisomérisation dans **D** et déterminer la configuration de **D**. Justifier.

Type de de stéréoisomérisation : D possède une stéréoisomérisation géométrique.	0,25
<p>Configuration de D :</p> <p style="text-align: center;">(E)</p>	0,5
<p>Justificatif : selon les règles de Cahn-Ingold-Prelog :</p>	0,25

2) Donner le nom systématique de **D**.

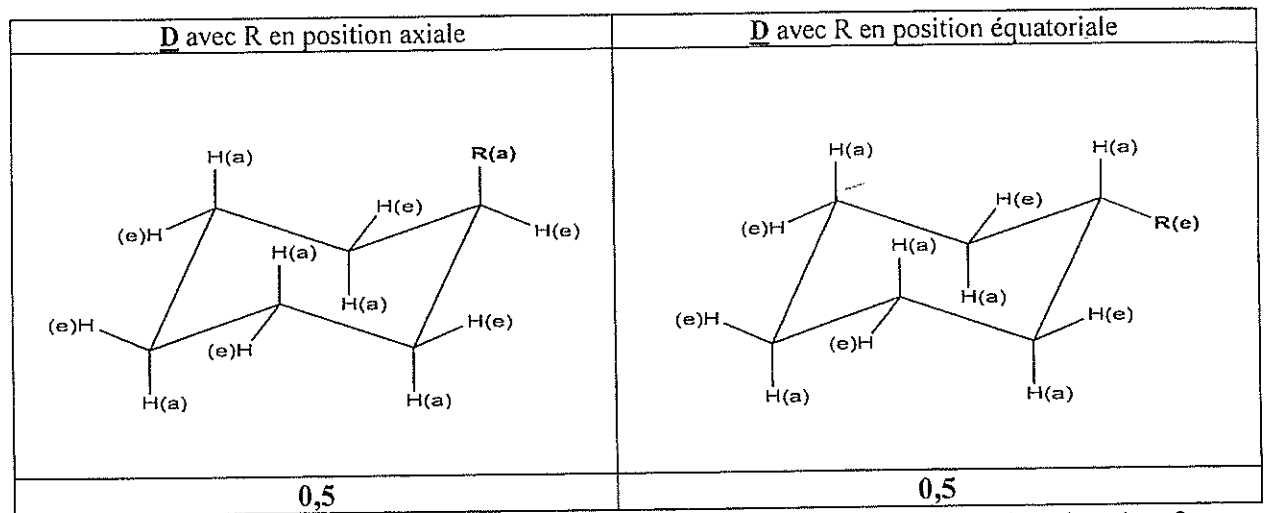
<p style="text-align: center;">(E)</p> <p style="text-align: center;">(E)-2-cyclohexylbut-2-ène</p>	0,5
---	-----

3) Considérons la forme chaise de **D** suivante:

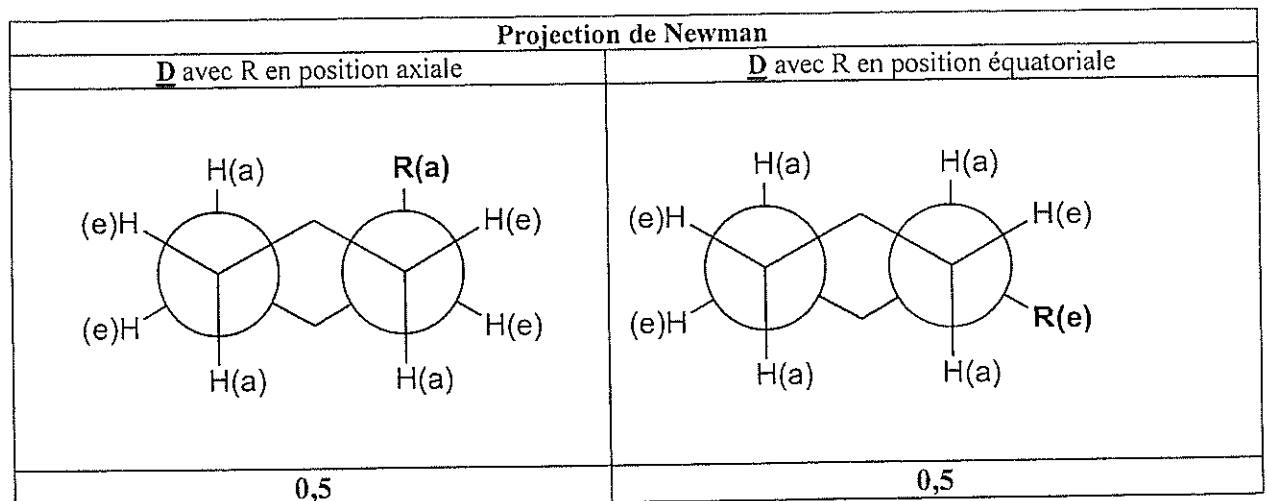


3-a) Représenter tous les hydrogènes dans les deux conformères du composé **D** lorsque le groupe R occupe une position axiale et lorsque R occupe une position équatoriale.

On notera *H(a)* l'hydrogène en position axiale et *H(e)* l'hydrogène en position équatoriale.



3-b) Représenter les deux conformères en projection de Newman, selon les axes Axe 1 et Axe 2.



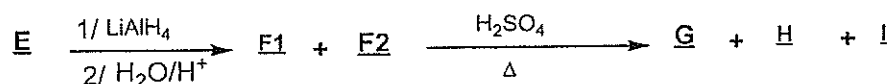
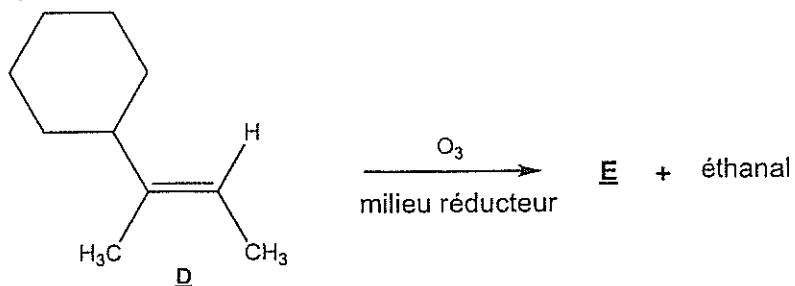
3-c) Quelle est la conformation la plus favorisée thermodynamiquement? Justifier.

La position la plus favorisée est la position équatoriale. Cette conformation met groupe R, le plus volumineux, dans la position la plus dégagée (le moins de gêne stérique).

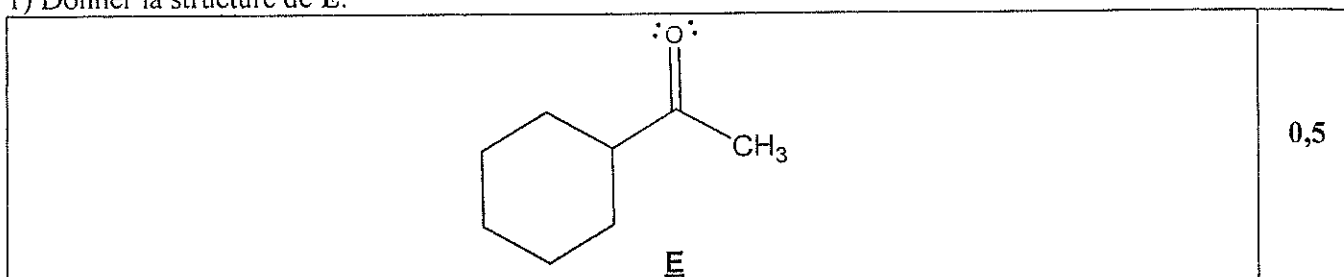
0,5

PARTIE B : réactivité

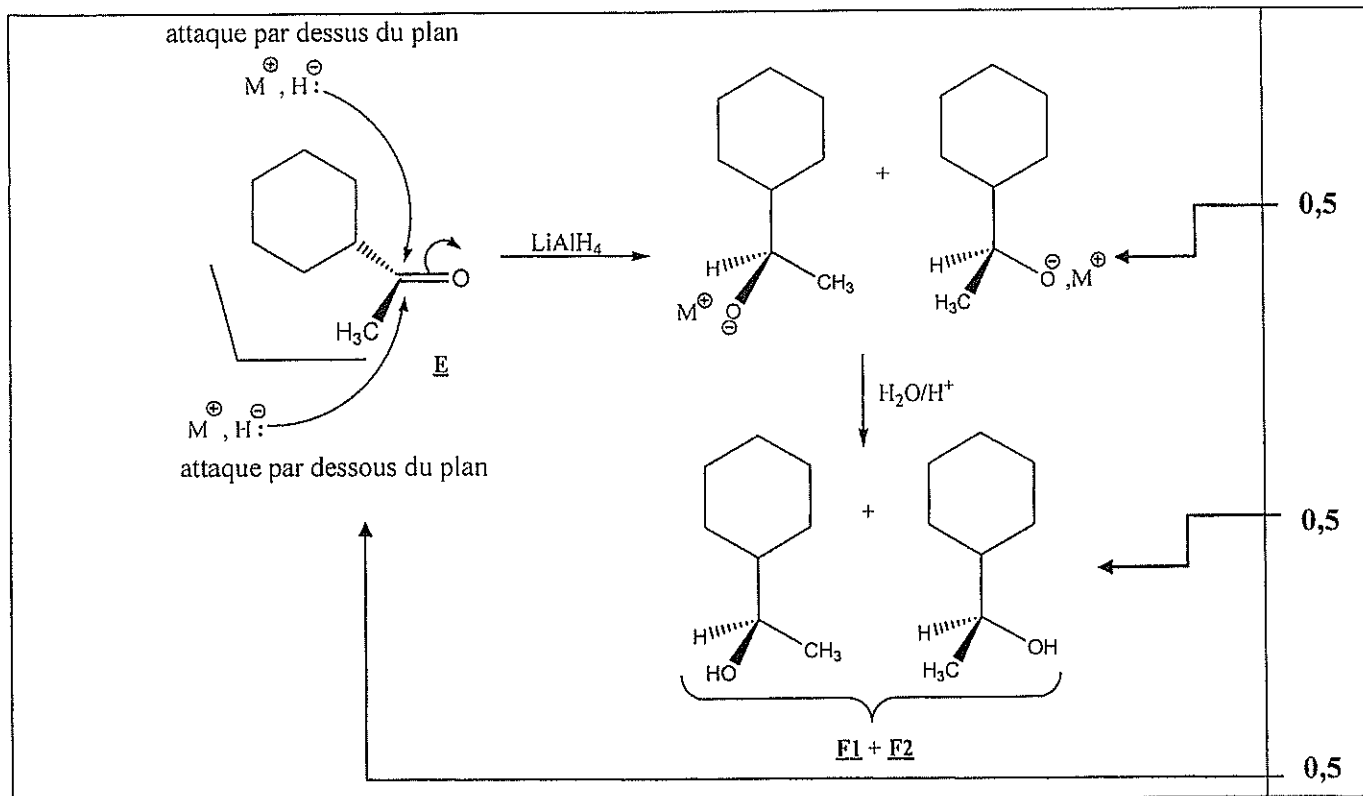
On considère la suite réactionnelle suivante :



1) Donner la structure de E.



2) Détailler le mécanisme de formation des composés F1 et F2, sachant que LiAlH₄ fournit des ions hydrides (H⁻). LiAlH₄ sera traité comme (M⁺, H⁻).



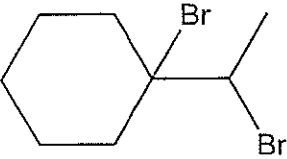
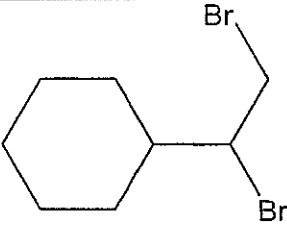
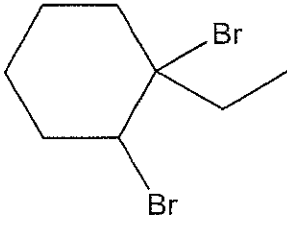
3) Prévoir les proportions relatives de F1 et F2. Justifier.

La probabilité de l'attaque de H ⁻ <u>des deux côtés du plan du carbone sp² de la fonction carbonyle</u> est identique, les proportions relatives de <u>F1</u> et <u>F2</u> sont identiques et <u>valent 50% chacune</u> .	0,25 0,25
--	--------------

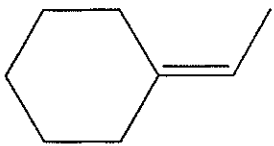
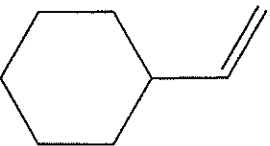
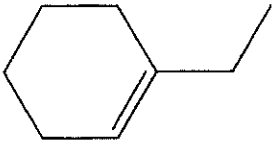
4) Sachant que :

- $G + Br_2 \rightarrow G' = 1\text{-bromo-1-(1-bromocyclohexyl)éthane}$.
- $H + Br_2 \rightarrow H' = 1,2\text{-dibromo-1-cyclohexyléthane}$.
- $I + Br_2 \rightarrow I' = 1\text{-(1,2-dibromocyclohexyl)éthane}$.

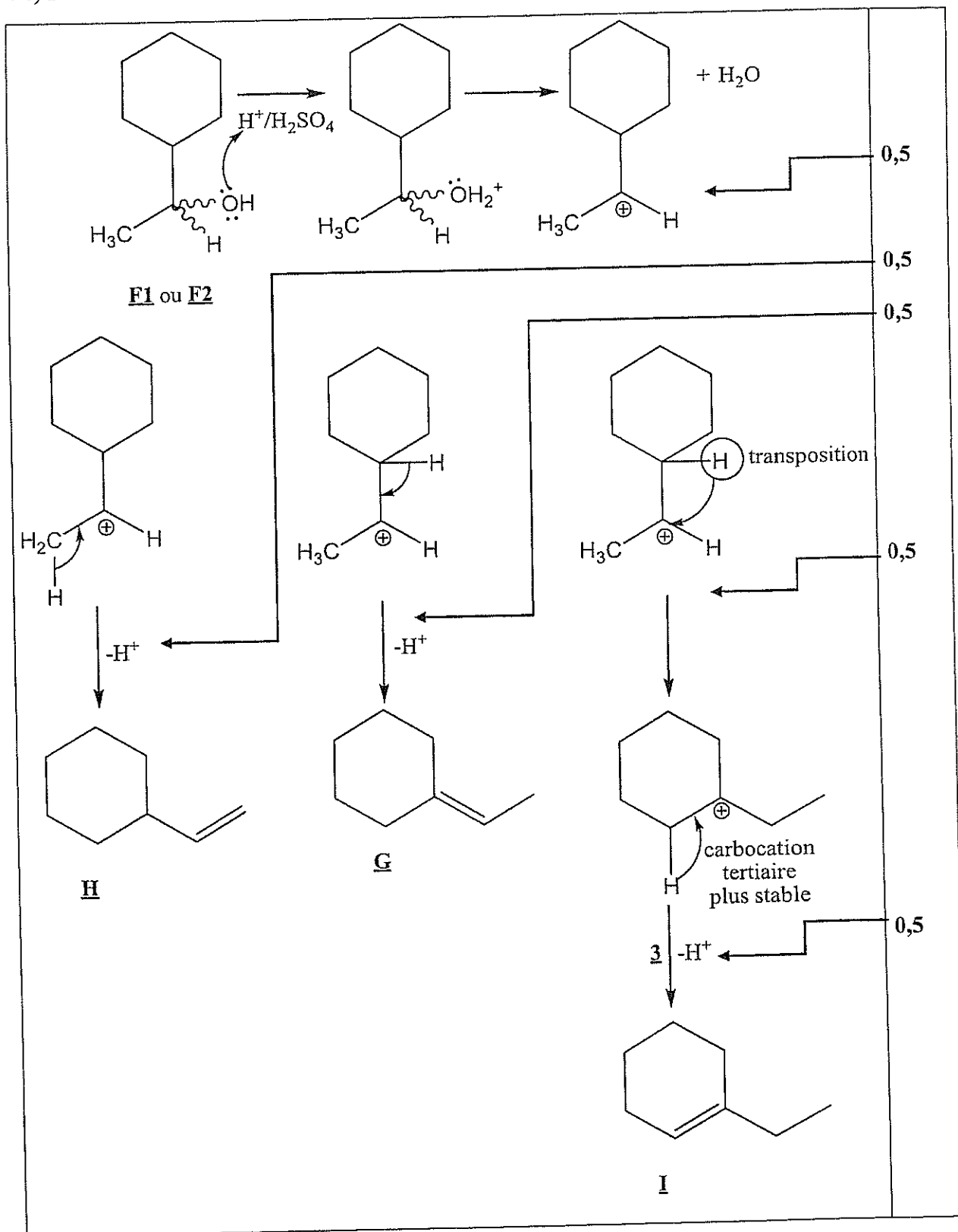
4-a) Écrire les structures de G' , H' et I' .

Composé	Structure	
$G' = 1\text{-bromo-1-(1-bromocyclohexyl)éthane}$		0,25
$H' = 1,2\text{-dibromo-1-cyclohexyléthane}$		0,25
$I' = 1\text{-(1,2-dibromocyclohexyl)éthane}$		0,25

4-b) Dédure les structures de G , H et I .

G	H	I
		
0,25	0,25	0,25

4-c) Détailler le mécanisme de formation des composés G, H, et I.



FIN DE L'ÉNONCÉ DE CHIMIE ORGANIQUE

Fin de l'épreuve