

# **Corrigé de l'épreuve de chimie**

---

## **Concours Physique et chimie**



Session Juin 2011

# PARTIE I : CHIMIE INORGANIQUE

## Barème

Problème I	3,50 pts
Problème II	3,75 pts
Problème III	4,75 pts

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

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

Masses molaires atomiques ( $\text{g.mol}^{-1}$ ) : molybdène  $\text{Mo} = 95,94$  et silicium  $\text{Si} = 28,08$ .

Température de vaporisation standard de  $\text{Mo}$  :  $\theta_{\text{eb}}^0 = 4639^\circ\text{C}$ .

Enthalpie de vaporisation standard de  $\text{Mo}$  à  $\theta_{\text{eb}}^0$  :  $\Delta_{\text{vap}}H^0 = 590 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

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

### Potentiels standard d'oxydoréduction :

couple	$\text{H}^+/\text{H}_2$	$\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$	$\text{MoO}_2/\text{Mo}$	$\text{MoO}_4^{2-}/\text{MoO}_2$	$\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}$
$E^\circ(\text{V})$	0	1,230	- 0,072	0,606	0,154

### Potentiels chimiques standard :

« i »	$\text{MoO}_3(\text{sd})$	$\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq})$	$\text{H}^+(\text{aq})$	$\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$
$\mu_i^0 (\text{J.mol}^{-1})$	- 676951	- 858656	0	- 236964

### Conversions :

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

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

# Problème I : le corps pur

On supposera que :

- Les enthalpies et les entropies molaires de changement d'état sont indépendantes de la température dans le domaine considéré.
- Les gaz sont parfaits et les liquides et les solides sont purs.

## 1) Préliminaire :

1-a) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un corps pur, noté  $\mu^{\text{pur}}$  à partir de l'enthalpie libre  $G$  d'un système constitué de  $n$  moles du corps pur.

$$\mu^{\text{pur}} = \left( \frac{\partial G}{\partial n} \right)_{T,p} \xleftarrow{0,25} = \frac{G}{n} = G_m$$

1-b) Donner l'expression de la variation, à température  $T$  fixée, du potentiel chimique d'un corps pur avec la pression  $p$ .

$$\left( \frac{d\mu^{\text{pur}}}{dp} \right)_T = V_m \xleftarrow{0,25}$$

1-c) Donner l'expression de la variation, à la pression  $p$  fixée, du potentiel chimique d'un corps pur avec la température  $T$ .

$$\left( \frac{d\mu^{\text{pur}}}{dT} \right)_p = -S_m \xleftarrow{0,25}$$

1-d) Retrouver la relation de Gibbs-Helmholtz :

$$\frac{d(\mu^{\text{pur}}/T)}{dT} = -\frac{H_m}{T^2}$$

Où  $H_m$  est l'enthalpie molaire.

$$\left( \frac{d\left( \frac{\mu^{\text{pur}}}{T} \right)}{dT} \right)_{P,n^L} = -\frac{1}{T^2} \times \mu^{\text{pur}} + \frac{1}{T} \times \left( \frac{d\mu^{\text{pur}}}{dT} \right) \xleftarrow{0,25} = -\frac{1}{T^2} \times (H_m - T \times S_m) - \frac{1}{T} \times S_m = -\frac{H_m}{T^2}$$

1-e) Rappeler l'expression du potentiel chimique d'un gaz parfait pur à une température  $T$  en fonction de la pression  $p$ , de la pression  $p^0$  de référence et d'un potentiel chimique de référence à la température  $T$ .

$$\mu^{\text{vap}} = \mu^{0,\text{vap}}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p}{p^0}\right) \leftarrow 0,25$$

1-f) Donner, à une température  $T$ , l'expression du potentiel chimique d'un liquide pur en fonction de la pression  $p$  et d'un potentiel chimique de référence. On suppose que son volume molaire  $V_m^L$  est indépendant de la pression.

De la question 1-b) on a :

$$\int_{\mu^{0,\text{liq}}}^{\mu^{\text{liq}}} d\mu^L = \int_{p^0}^p V_m^L \times dp = V_m^L \times \int_{p^0}^p dp$$

$$\mu^L = \mu^{0,L}(T) + V_m^L \times (p - p^0) \leftarrow 0,25$$

Pour la suite du problème, on néglige le terme en  $V_m^L$ .

## 2) Applications au cas du molybdène :

2-a) Établir la relation donnant la pression  $p^*$  de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température  $T$  et des potentiels chimiques standard.

$$\text{À l'équilibre, } \mu_{\text{Mo}}^{\text{vap}} = \mu_{\text{Mo}}^L \leftarrow 0,25$$

$$\mu^{0,\text{vap}}(T) + R \times T \times \ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = \mu^{0,L}(T)$$

$$\ln\left(\frac{p^*}{p^0}\right) = \left(\frac{\mu^{0,L}(T) - \mu^{0,\text{vap}}(T)}{R \times T}\right)$$

$$p^*(T) = p^0 \times \exp\left(\frac{\mu^{0,L}(T) - \mu^{0,\text{vap}}(T)}{R \times T}\right) \leftarrow 0,25$$

2-b) En déduire la valeur de la constante b de la relation  $\left(\frac{dp^*}{p^*}\right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{(R \times T^b)} \times dT$ .

$$\frac{d}{dT} \left( \ln \left( \frac{p^*}{p^0} \right) \right) = \frac{d}{dT} \left( \frac{\left( \frac{\mu^{0,L}(T)}{T} \right) - \left( \frac{\mu^{0,\text{vap}}(T)}{T} \right)}{R} \right) \leftarrow [0,25]$$

$$= \frac{1}{R} \times \left( \frac{-H_m^{0,L} + H_m^{0,\text{vap}}}{T^2} \right)$$

$$\frac{d}{dT} \left( \ln \left( \frac{p^*}{p^0} \right) \right) = -\frac{1}{R \times T^2} \times \left( \frac{H_m^{0,L} - H_m^{0,\text{vap}}}{T^2} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \leftarrow [0,25]$$

$$\frac{dp^*}{p^*} = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \times dT$$

2-c) Établir la relation donnant la pression  $p^*$  de vapeur de l'équilibre liquide-vapeur du molybdène, en fonction de la température T, de l'enthalpie standard de vaporisation et de la température de vaporisation standard.

$$\ln \left( \frac{p^*}{p^0} \right) = \int_{T_{\text{eb}}^0}^T \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R \times T^2} \times dT \leftarrow [0,25]$$

$$\ln \left( \frac{p^*}{p^0} \right) = \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right)$$

$$p^*(T) = p^0 \times \exp \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right) \right) \leftarrow [0,25]$$

2-d) En déduire la valeur de  $\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{liq}}$  à 4800°C sachant que  $\mu_{\text{Mo}}^{0,\text{vap}}(4800^\circ\text{C}) = -47,54 \text{ kJ.mol}^{-1}$ .

Des questions 2-a) et 2-c)

$$\left( \frac{\mu^{0,L}(T) - \mu^{0,\text{vap}}(T)}{R \times T} \right) = \left( \frac{\Delta_{\text{vap}} H^0}{R} \times \left( \frac{1}{T_{\text{eb}}^0} - \frac{1}{T} \right) \right)$$

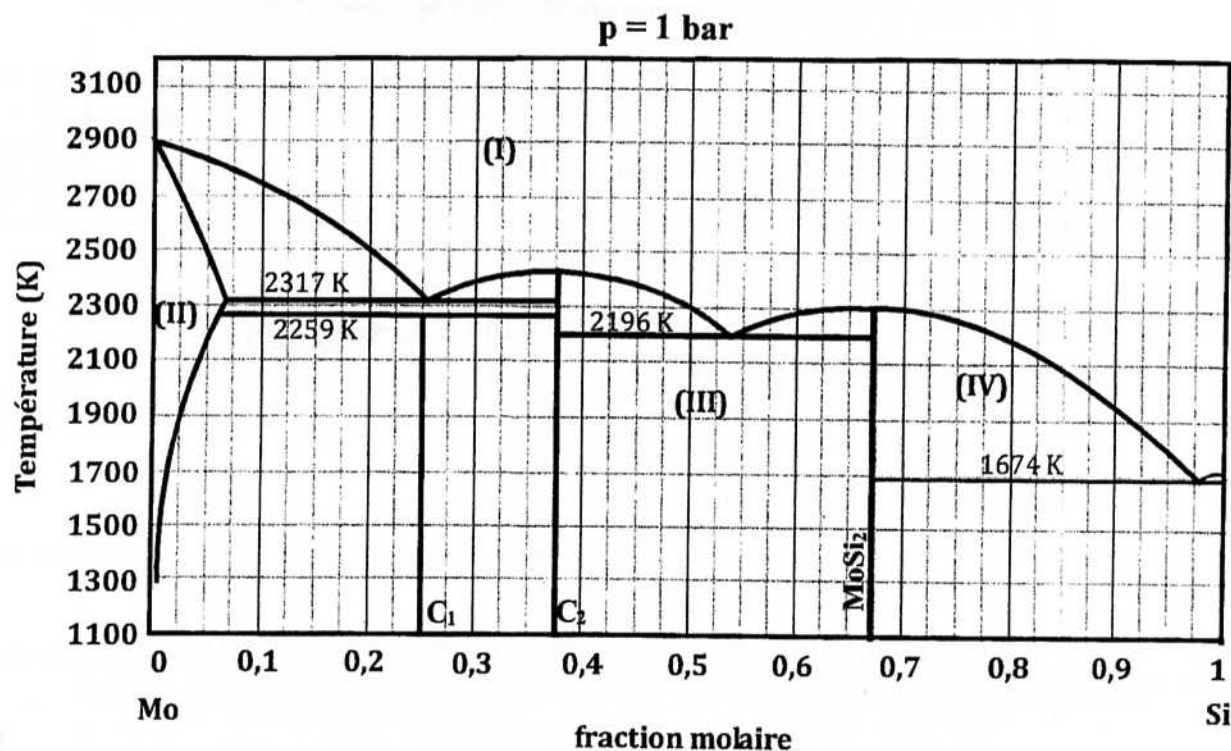
$$\mu^{0,L}(T) - \mu^{0,\text{vap}}(T) = \Delta_{\text{vap}} H^0 \times \left( \frac{T}{T_{\text{eb}}^0} - 1 \right)$$

$$\mu^{0,L}(T) = \mu^{0,\text{vap}}(T) + \Delta_{\text{vap}} H^0 \times \left( \frac{T}{T_{\text{eb}}^0} - 1 \right) \leftarrow [0,25]$$

$$\mu^{0,L}(T) = -47,54 + 590 \times \left( \frac{4800 + 273}{4639 + 273} - 1 \right) = -28,20 \text{ kJ.mol}^{-1} \leftarrow [0,25]$$

## Problème II: diagramme binaire

La figure ci-dessous représente le diagramme d'équilibre de phases solide -liquide isobare du binaire molybdène (Mo) - silicium (Si).



1) Que peut-on dire de la solubilité à l'état solide du silicium dans le molybdène ? Justifier.

La présence d'une courbe de miscibilité solide -solide du côté molybdène montre que le silicium est partiellement soluble dans le molybdène solide.

Ou bien

Existence du domaine II, solution solide riche en Mo.

← 0,25

2)

2-a) Préciser la formule chimique des composés définis  $C_1$  et  $C_2$ .

Dans le cas général, un composé défini de formule  $Mo_uSi_v$

$$x_c = \frac{v}{u+v} \Rightarrow \frac{u}{v} = \frac{1-x_c}{x_c}$$

**Pour  $C_1$  :**

$$\frac{u}{v} = \frac{1-x_{c1}}{x_{c1}} = \frac{1-0,25}{0,25} = \frac{3}{1} \Rightarrow u=3 \text{ et } v=1$$

Le composé  $C_1$  a pour formule  $Mo_3Si$ .

**Pour  $C_2$  :**

$$\frac{u}{v} = \frac{1-x_{c2}}{x_{c2}} = \frac{1-0,375}{0,375} = \frac{5}{3} \Rightarrow u=5 \text{ et } v=3$$

Le composé  $C_2$  a pour formule  $Mo_5Si_3$ .

0,25

0,25

2-b) Indiquer la nature de fusion de ces composés.

$C_1$  est à fusion congruente. ← 0,25

$C_2$  est à fusion non congruente. ← 0,25

3) Indexer les domaines numérotés de (I) à (IV).

Domaine (I) : liquide ← 0,25

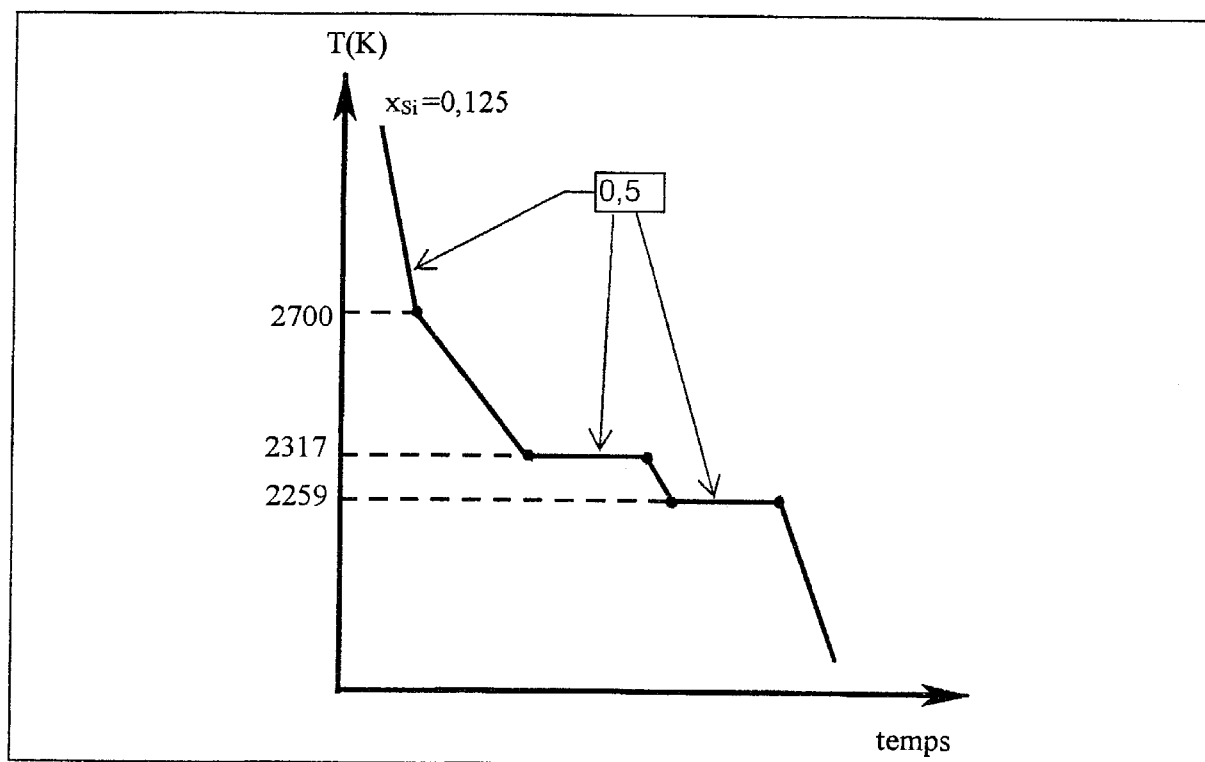
Domaine (II) :  $S_\alpha$  : solution solide de Si dans Mo. ← 0,25

Domaine (III) :  $C_{2(sd)} + C_{3(sd)}$ . ← 0,25

Domaine (IV) : liquide +  $C_{3(sd)}$ . ← 0,25

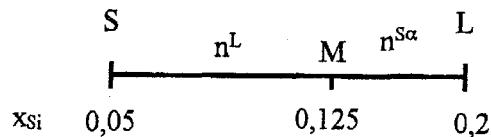
4) On refroidit 10 g d'un mélange noté M de composition 12,5% molaire en silicium de 3100 K jusqu'à 2100 K.

4-a) Tracer l'allure de la courbe de refroidissement (température en fonction du temps) pour ce mélange.



4-b) Calculer la masse de chacune des phases présentes lorsque la température atteint 2500 K.

A l'échelle des fractions molaires :

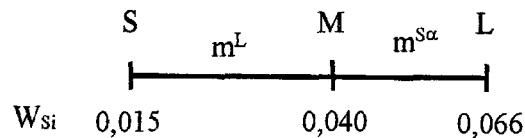


Conversion :

$$W_{Si} = \frac{m_{Si}}{m_{Si} + m_{Mo}} = \frac{n_{Si} \times M_{Si}}{n_{Si} \times M_{Si} + n_{Mo} \times M_{Mo}}$$

$$W_{Si} = \frac{n_{Si}}{n_{Si} + n_{Mo} \times \frac{M_{Mo}}{M_{Si}}} = \frac{x_{Si}}{x_{Si} + x_{Mo} \times \frac{M_{Mo}}{M_{Si}}} \leftarrow 0,25$$

A l'échelle des fractions massiques :



Règle des segments inverses :

$$\begin{cases} \frac{m^{S\alpha}}{m^L} = \frac{ML}{SM} = \frac{W_{Si}^L - W_{Si}^{glob}}{W_{Si}^{glob} - W_{Si}^{sd}} = \frac{0,066 - 0,040}{0,040 - 0,015} = 1,04 \\ m^L + m^{S\alpha} = 10 \text{ g} \leftarrow 0,25 \end{cases}$$

Ou bien

$$\begin{cases} \frac{m^L}{m^{S\alpha}} = 0,96 \leftarrow 0,25 \\ m^L + m^{S\alpha} = 10 \text{ g} \leftarrow 0,25 \end{cases}$$

On trouve

$$\begin{aligned} m^{S\alpha} &= 5,1 \text{ g} \\ m^L &= 4,9 \text{ g} \leftarrow 0,25 \end{aligned}$$

### Problème III: diagramme E-pH

On se propose de compléter puis étudier le diagramme E-pH simplifié du molybdène.

Les espèces chimiques prises en compte pour le molybdène sont :  $\text{Mo}_{(sd)}$  ;  $\text{MoO}_{2(sd)}$  ;  $\text{MoO}_{3(sd)}$  ;  $\text{Mo}^{3+}_{(aq)}$  et  $\text{MoO}_4^{2-}_{(aq)}$ .

Les conventions adoptées pour tracer ce diagramme sont :

- la concentration totale en élément molybdène dissous est égale à la concentration du tracé  $C_{tra} = 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ .
- A la frontière séparant les domaines de deux espèces dissoutes, les concentrations atomiques en élément Mo sont égales.



1) Écrire les équations des frontières correspondantes aux couples  $\text{MoO}_4^{2-}(\text{aq}) / \text{MoO}_2(\text{sd})$  (couple 1) et  $\text{MoO}_2(\text{sd}) / \text{Mo}(\text{sd})$  (couple 2).

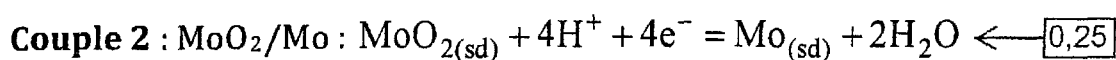


$$E_1 = E_1^0 + \frac{0,06}{2} \times \log_{10} \left( [\text{H}^+]^4 \times [\text{MoO}_4^{2-}] \right)$$

$$E_1 = E_1^0 - 0,12 \times \text{pH} + 0,03 \times \log_{10} (10^{-2})$$

$$E_1 = 0,606 - 0,12 \times \text{pH} + 0,03 \times (-2)$$

$$E_1 = 0,546 - 0,12 \times \text{pH} \leftarrow [0,25]$$

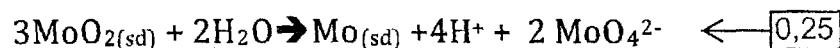


$$E_2 = E_2^0 + \frac{0,06}{4} \times \log_{10} \left( [\text{H}^+]^4 \right)$$

$$E_2 = -0,072 - 0,06 \times \text{pH} \leftarrow [0,25]$$

2) Écrire l'équation-bilan de la réaction de dismutation de  $\text{MoO}_2$ .

L'oxyde  $\text{MoO}_2$  est réducteur dans le premier couple et oxydant dans le deuxième.



3) Déterminer la valeur du pH (noté  $\text{pH}_d$ ) à partir duquel  $\text{MoO}_2$  se dismute.

Les deux droites  $E_1$  et  $E_2$  se coupent :

$$E_1 = E_2$$

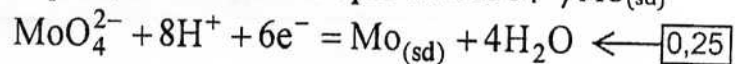
$$0,546 - 0,12 \times \text{pH}_d = -0,072 - 0,06 \times \text{pH}_d$$

$$\text{pH}_d \times (0,12 - 0,06) = 0,546 + 0,072$$

$$\text{pH}_d = \frac{0,546 + 0,072}{(0,12 - 0,06)} = 10,3 \leftarrow [0,25]$$

4) Donner l'expression de la frontière pour les valeurs de  $\text{pH} \geq \text{pH}_d$ .

Pour les valeurs de  $\text{pH} \geq \text{pH}_d$ , le nouveau couple est  $\text{MoO}_4^{2-}/\text{Mo}_{(\text{sd})}$

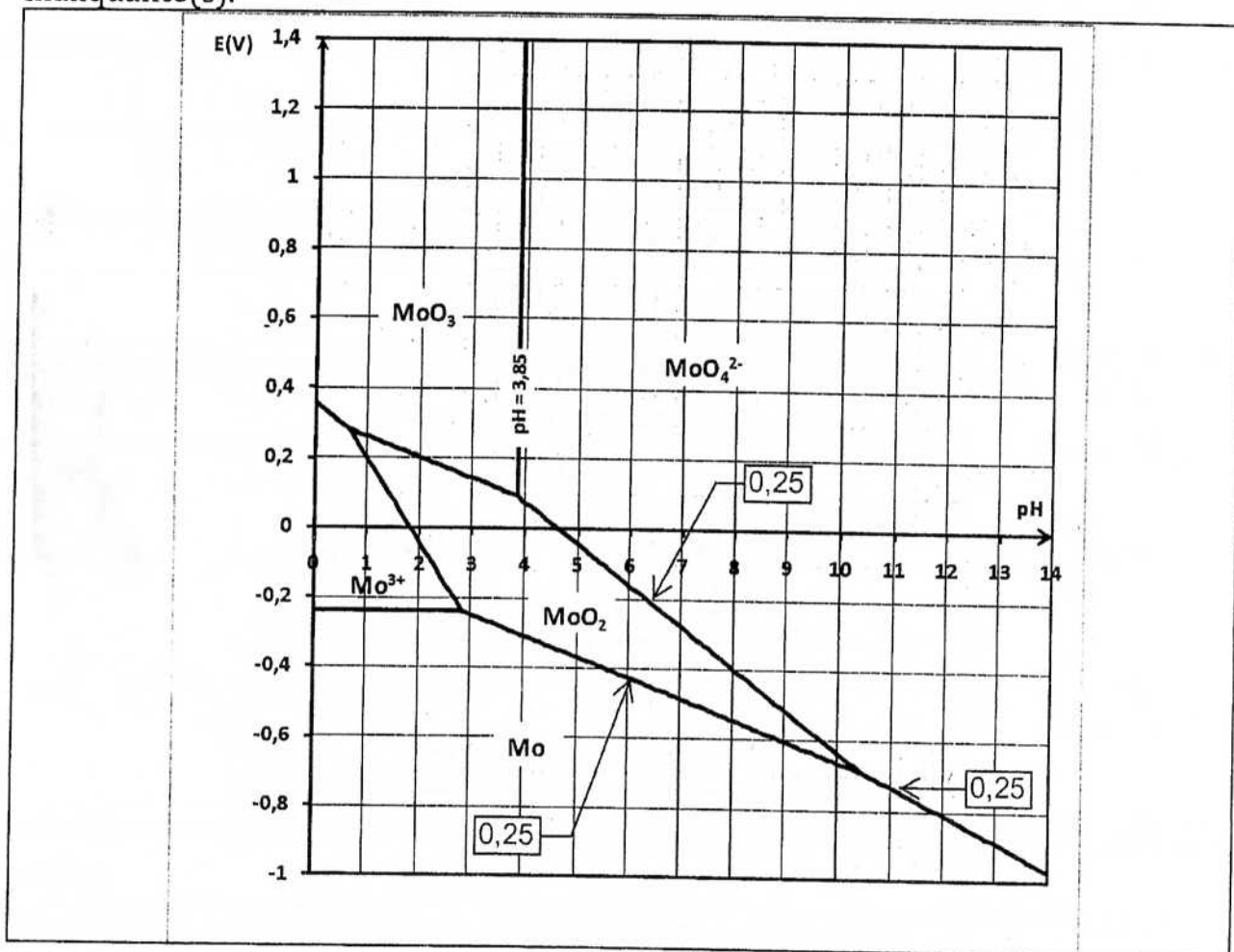


$$E_{1-2} = E_{1-2}^0 + \frac{0,06}{6} \times \log_1 \left( [\text{H}^+]^8 \times [\text{MoO}_4^{2-}] \right)$$

$$E_{1-2} = 0,154 - 0,08 \times \text{pH} + 0,01 \times \log_{10} (C_{\text{tra}})$$

$$E_{1-2} = 0,134 - 0,08 \times \text{pH} \leftarrow \boxed{0,25}$$

5) Compléter le diagramme E-pH du molybdène, en traçant la (ou les) frontière(s) manquante(s).



6) Considérons l'équilibre chimique d'équation-bilan :  $\text{MoO}_{3(\text{sd})} + \text{H}_2\text{O} = \text{MoO}_{4^{2-}(\text{aq})} + 2\text{H}^+$

6-a) donner l'expression de la constante d'équilibre  $K_T^0$ ;

$$\text{A l'équilibre } K_T^0 = [\text{H}^+]^2 \times [\text{MoO}_4^{2-}] \leftarrow [0,25]$$

6-b) déduire du diagramme la valeur approchée de  $pK_T^0 = -\log_{10}(K_T^0)$  à 298 K ;

d'après le diagramme  $\text{pH}_{\text{limite}} = 3,85$  :

$$-\log_{10}(K_T^0) = -2 \times \log_{10}([\text{H}^+]) - \log_{10}([\text{MoO}_4^{2-}])$$

$$pK_T^0 = 2 \times \text{pH} - \log_{10}(C_{\text{tra}}) \leftarrow [0,25]$$

$$pK_T^0 = 2 \times 3,85 - \log_{10}(10^{-2})$$

$$pK_T^0 = 9,7 \leftarrow [0,25]$$

6-c) sachant que l'enthalpie libre de la réaction s'écrit sous la forme :

$$\Delta_r G = \sum_i \nu_i \times \mu_i \text{ avec } \nu_i \text{ et } \mu_i \text{ respectivement les coefficients stœchiométriques et}$$

les potentiels chimiques des différents constituants « i ».

i) Donner l'expression de  $\Delta_r G^0$  en fonction des  $\mu_i^0$  ; potentiels chimiques standard des constituants « i ».

$$\Delta_r G^0 = \sum_i \nu_i \times \mu_i^0 \leftarrow [0,25]$$

ii) Donner l'expression de la relation entre  $\Delta_r G_T^0$  et  $pK_T^0$ .

$$\Delta_r G_T^0 = -R \times T \times \text{Ln}(K_T^0) \leftarrow [0,25]$$

iii) En déduire la valeur de  $pK_T^0$  à 298K. Comparer la valeur trouvée avec celle déduite du diagramme (question 6-b).

$$\text{Ln}(K_T^0) = -\frac{\Delta_r G_T^0}{R \times T} = -\frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^0}{R \times T} \leftarrow [0,25]$$

$$K_T^0 = \text{Exp}\left(-\frac{\sum_i \nu_i \times \mu_i^0}{R \times T}\right)$$

$$K_T^0 = \text{Exp}\left(-\frac{\mu_{\text{MoO}_4^{2-}}^0 + 2 \times \mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{MoO}_3(\text{sd})}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{R \times T}\right)$$

$$pK_T^0 = -\log_{10}\left(\text{Exp}\left(-\frac{\mu_{\text{MoO}_4^{2-}}^0 + 2 \times \mu_{\text{H}^+}^0 - \mu_{\text{MoO}_3(\text{sd})}^0 - \mu_{\text{H}_2\text{O}}^0}{R \times T}\right)\right) \leftarrow [0,25]$$

**Application numérique :**

$$pK_T^0 = -\log_{10}\left(\text{Exp}\left(-\frac{-858656 + 2 \times 0 + 676951 + 236964}{8,314 \times 298}\right)\right) = 9,7 \leftarrow [0,25]$$

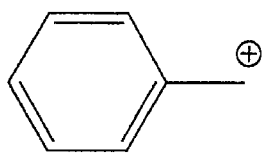
La même valeur que celle de la question 6-b).

Barème

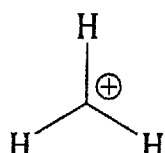
Problème I	3,0 pts
Problème II	5,0 pts

Problème I : (6/2=3 pts)

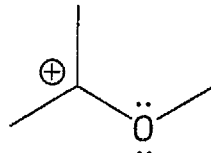
Soient les séries de carbocations  $A_i$  et  $B_i$  ( $i=1-4$ ) suivantes :



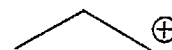
$A_1$



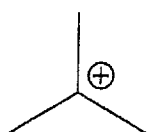
$A_2$



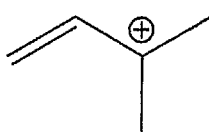
$A_3$



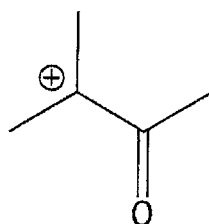
$A_4$



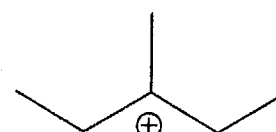
$B_1$



$B_2$

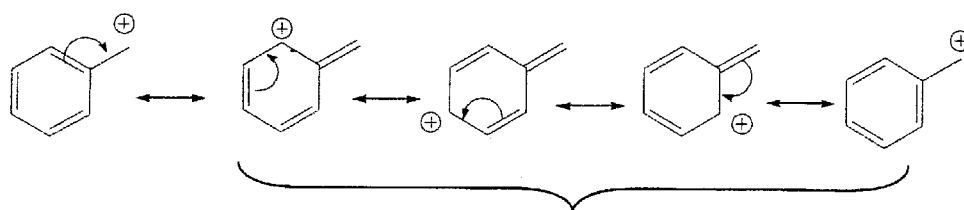


$B_3$

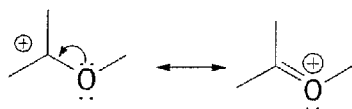


$B_4$

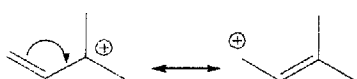
I-1) Écrire les formes limites de  $A_1$ ,  $A_3$  et  $B_2$ .



0,25 x 4  
=1



0,25



0,25

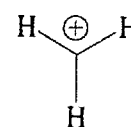
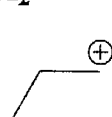
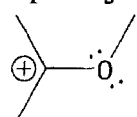
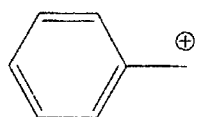
I-2) Comparer les stabilités relatives des carbocations dans chaque série. Justifier les réponses.

Ordre de stabilité : ( $>$  : plus stable que)

Série  $A_i$  :

$A_1 > A_3 > A_4 > A_2$

1,0

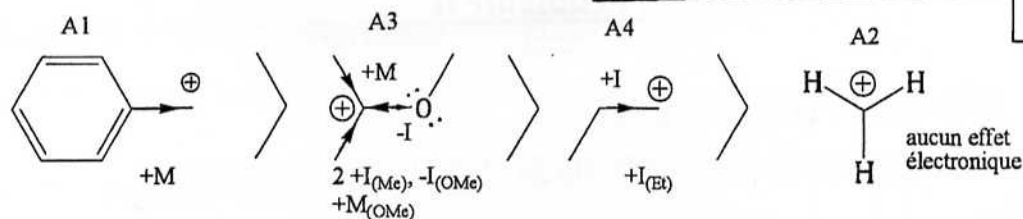


**Justificatif** : un effet électronique donneur (+I ou/et +M) stabilise le carbocation

L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif en règle générale

0,5

### Série A<sub>i</sub>



1,0

\* A<sub>1</sub> est un carbocation primaire **conjugué** avec le reste du cycle benzénique. La multitude des formes limites montre sa stabilité relative (la charge  $\oplus$  est dispersée sur toute la molécule).  $\rightarrow$  A<sub>1</sub> est le carbocation le plus stable dans la série A<sub>i</sub>

\* A<sub>3</sub> est un carbocation tertiaire stabilisé par les effets +I des groupes Me- et de l'effet +M du groupe MeO- (l'effet inductif -I de ce groupe est moins important que son effet mésomère).

A<sub>3</sub> présente moins de formes limites que A<sub>1</sub>  $\rightarrow$  donc il est moins stable

\* A<sub>4</sub> est un carbocation primaire stabilisé par rapport à A<sub>2</sub> par l'effet inductif +I du groupe Et-

\* A<sub>2</sub> est un carbocation nul ou d'ordre zéro (entouré par trois hydrogènes)  $\rightarrow$  A<sub>2</sub> est très instable

### Série B<sub>i</sub> :

B<sub>2</sub> > B<sub>4</sub> > B<sub>1</sub> > B<sub>3</sub>

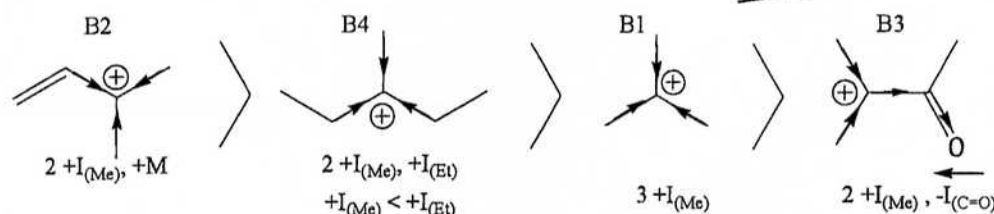
1,0



**Justificatif** : un effet électronique donneur stabilise le carbocation

L'effet mésomère l'emporte sur l'effet inductif en règle générale

Pour la série B<sub>i</sub>



1,0

B<sub>2</sub> est le carbocation le plus stable dans la série B<sub>i</sub> car il présente un effet mésomère +M et deux effets inductifs donneurs +I qui stabilisent le carbocation

B<sub>4</sub> et B<sub>1</sub> sont deux carbocations tertiaires stabilisés par les trois effets +I.

L'effet +I du groupe Et est plus important que celui du groupe Me  $\rightarrow$  B<sub>4</sub> > B<sub>1</sub>

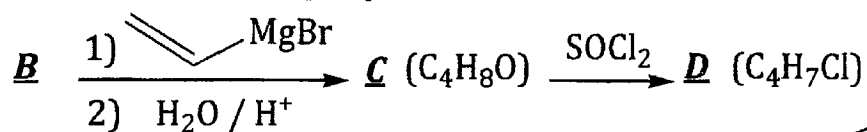
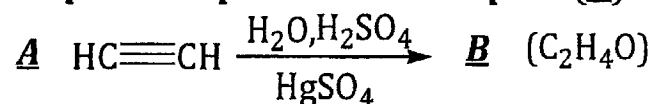
B<sub>3</sub> est le moins stable puisqu'il présente un effet -I déstabilisant

Remarquant que probabilité d'existence quasi-nulle

**Problème II : (10/2=5 pts)**

On donne les différentes étapes de synthèse d'un acide cyclique (**N**) en partant de l'acétylène (**A**).

**Étape 1 : Préparation du composé (**D**)**

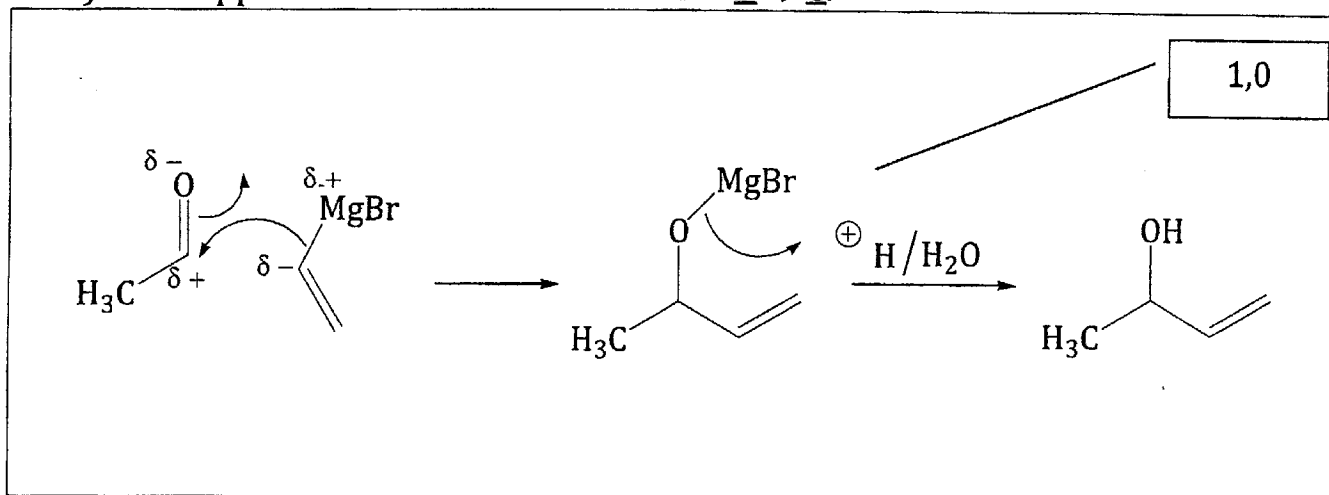


0,25 x 3  
= 0,75

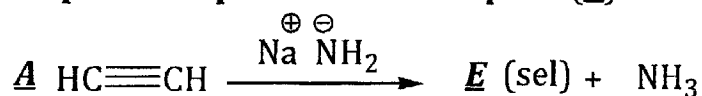
II-1) Donner les structures planes de **B**, **C** et **D**.

<b>B</b> $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}$	<b>C</b> $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	<b>D</b> $\text{C}_4\text{H}_7\text{Cl}$
$\text{H}_3\text{C}-\text{CHO}$  = $\text{H}_3\text{C}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{OH})-\text{CH}=\text{CH}_2$  =	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}(\text{Cl})-\text{CH}=\text{CH}_2$  =

II-2) Développer le mécanisme de la réaction **B**  $\rightarrow$  **C**.



**Étape 2 : Préparation du composé (**E**)**

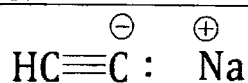


II-3) Quel est le type de la réaction **A**  $\rightarrow$  **E** ?

Réaction Acide-base

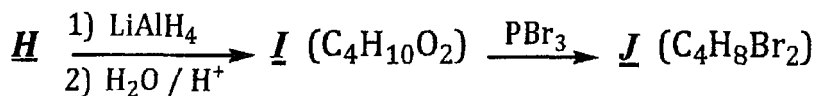
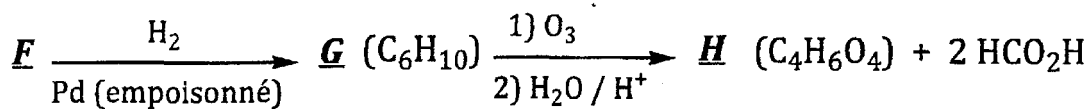
0,5

II-4) Donner la structure plane de **E**.



0,25

### Étape 3 : Préparation du composé (J)



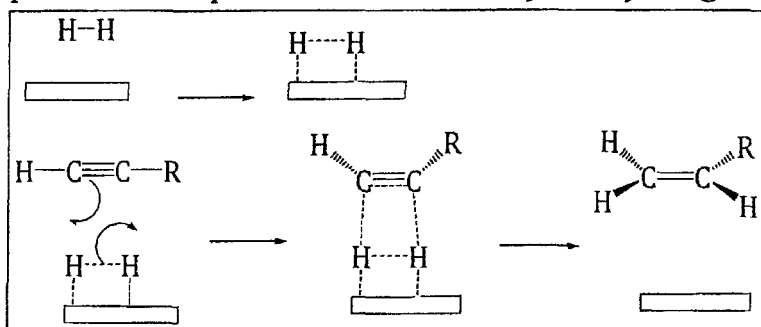
4 x 0,25  
= 1

II-5) Donner les structures planes de F, G, H et I.

<p><b><u>F</u></b> <math>C_6H_8</math></p>	<p><b><u>G</u></b> <math>C_6H_{10}</math></p>
<p><b><u>H</u></b> <math>C_4H_6O_4</math></p>	<p><b><u>I</u></b> <math>C_4H_{10}O_2</math></p>

II-6) Donner le nom de la réaction de l'étape F → G et développer son mécanisme.

**C'est une réaction d'hydrogénation catalytique** (catalyse hétérogène en présence du palladium désactivé) → l'hydrogénation donne l'alcène.



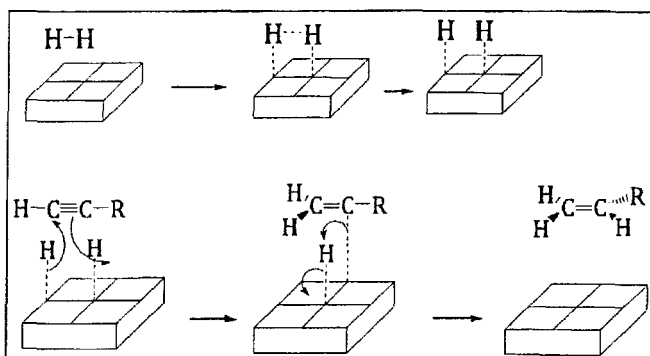
Adsorption de dihydrogène sur le Pd

0,25

Mécanisme d'hydrogénation

1,25

**Ou**

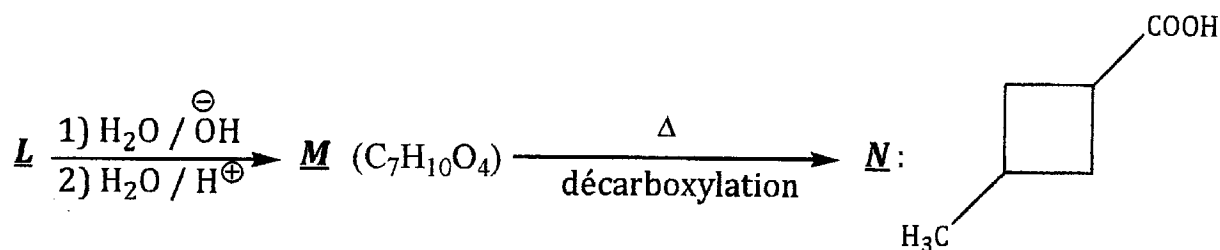
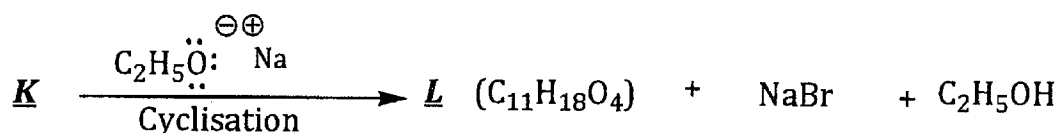
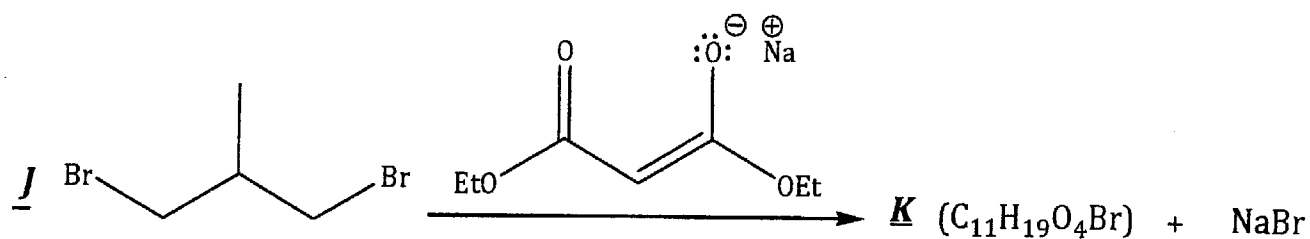


II-7) Quelle est la stéréochimie de la réaction  $\underline{F} \rightarrow \underline{G}$  ?

C'est une addition cis ou Syn

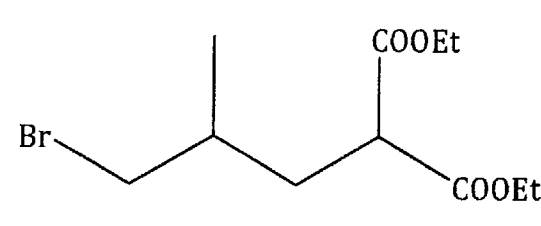
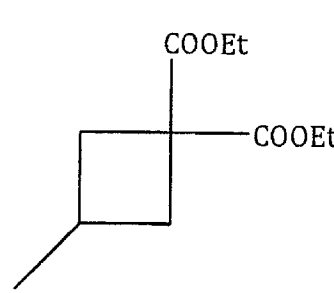
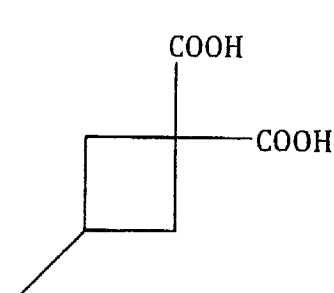
0,5

**Étape 4 : Obtention du composé (N)**



II-8) Donner les structures planes de K, L et M.

0,25 x 3  
= 0,75

<u>K</u> $\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{BrO}_4$	<u>L</u> $\text{C}_{11}\text{H}_{18}\text{O}_4$	<u>M</u> $\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_4$
		



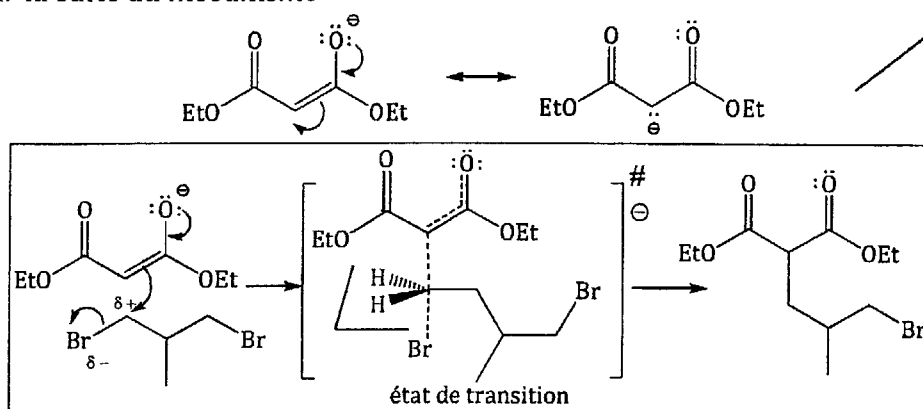
II-9) L'étude cinétique de l'étape  $J \rightarrow K$  montre que cette réaction est d'ordre 2. Donner le type de la réaction et développer son mécanisme.

0,25

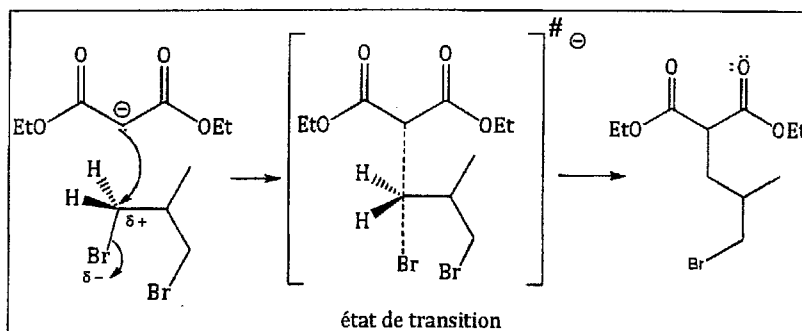
Type de la réaction : c'est une réaction de type  $SN_2$

Mécanisme : l'énolate est stabilisé par conjugaison  $\rightarrow$  nous pouvons envisager la forme énolate ou carbanion pour la suite du mécanisme

1,25



Ou



II-10) Donner le nom de la réaction  $L \rightarrow M$ .

0,5

C'est une réaction de saponification suivie d'une hydrolyse acide

II-11) Donner le nom du composé  $N$ .

0,5

Acide (3-méthylcyclobutyl)méthanoïque ou Acide 1-(3-méthylcyclobutyl)méthanoïque ou Acide 3-méthylcyclobutane carboxylique

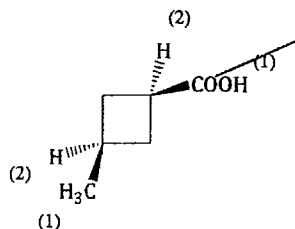
II-12) Combien de carbones asymétriques possède  $N$  ?

0,25

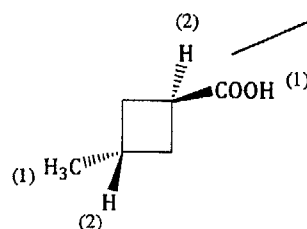
Pas de carbone asymétrique

II-13) Représenter, selon Cram, les stéréoisomères cis et trans de  $N$ .

Existence d'isomérisme géométrique cyclanique



Cis : Les deux groupes prioritaires sont du même côté % au plan du cycle



Trans : Les deux groupes prioritaires sont du part et d'autre % au plan du cycle