

DS n°1 (11/09/2025) (2h)

Toute réponse non justifiée sera considérée comme nulle.

Tout résultat numérique non accompagné de son unité sera considéré comme faux.

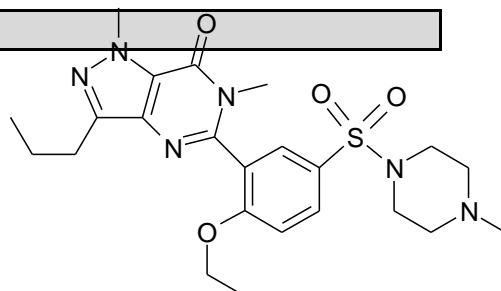
Les calculatrices sont interdites.

EXERCICE 1 : L'AZOTE

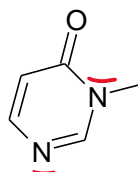
I- Géométrie

Le sildenafil est le principe actif d'un composé pharmaceutique commercialisé sous le nom de Viagra.

On donne ci-contre la représentation topologique du sildenafil :



On souhaite expliquer la géométrie autour d'un atome d'azote de (A). On étudie ainsi pour simplifier le composé suivant :



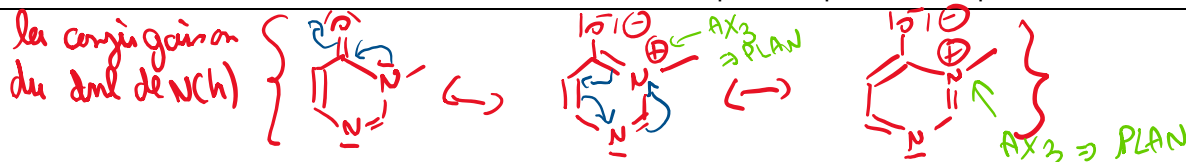
Pour chacun des azotes, le doublet non liant n'est pas représenté dans l'écriture ci-dessus.

Pour l'azote du bas, on admet que le doublet non liant n'est pas délocalisable (ne participe pas à la conjugaison).

- Quelle serait selon la théorie VSEPR la géométrie autour de chacun des atomes d'azote ? (on notera  $N(b)$  l'azote « du bas » et  $N(h)$  l'azote du haut).

$N(h) = AX_3E_2$ : pyramide à base triangulaire  
 $N(b) = AX_2E_1$ : courbé

- En fait l'environnement autour de l'azote du haut est plan. Proposer une explication.



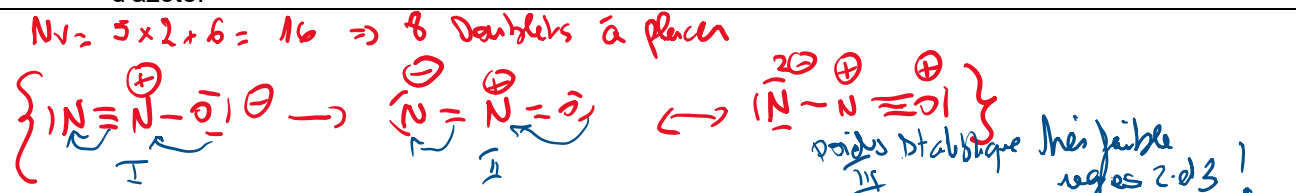
Pour que le dnl soit délocalisable, l'édifice doit être localement plan

Les distances  $d_{AB}$ , relatives aux éléments azote et oxygène, sont données ci-après en fonction du caractère simple, double ou triple de la liaison A - B :

A-B	$d_{A-B}$ (pm)	$d_{A=B}$ (pm)	$d_{A \equiv B}$ (pm)
NN	145	125	110
NO	138	118	

Le protoxyde d'azote, longtemps utilisé comme gaz anesthésique, a pour formule  $N_2O$ .

- Écrire toutes les formules mésomères possibles pour  $N_2O$  sachant que l'atome central est un atome d'azote.



- Rechercher, parmi toutes les formules de Lewis possibles, celle(s) susceptible(s) de décrire le plus correctement le protoxyde d'azote  $N_2O$ .

I vérifie toutes les règles ! // ok  
 2/ change  $\ominus$  sur l'atome le  $\oplus$  électro positif

DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2



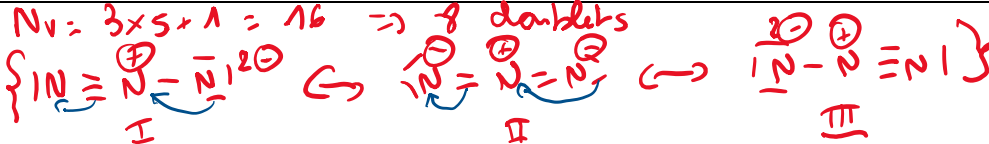
3/ départ de charge minimale

5. Commenter ce résultat, sachant que les longueurs réelles des liaisons sont respectivement  $d_{NN} = 113$  pm et  $d_{NO} = 119$  pm.

La réalité est intermédiaire entre I et II mais  $\oplus$  proche de I que de II :  $|N \equiv N - \bar{O}|$  : hybride  
 Les longueurs de liaison sont alors intermédiaires

L'ion azide  $N_3^-$  présente une structure linéaire ; une seule longueur de liaison  $d_{NN} = 116$  pm est expérimentalement observée dans ce composé.

6. Établir les différentes formules mésomères de cet ion.



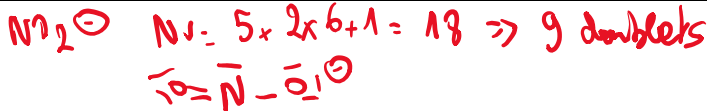
7. Commenter sa structure en liaison avec l'hybride de résonance.

Les 3 formes vérifient les m règles. Mais la forme II est rejetée car les charges sont  $\oplus$  délocalisées. I et III ayant m poids et II étant symétrique : si nature de liaison  $\approx$  double : hybride  $|N \equiv N - \bar{N}^{\ominus}|$

II. Réaction de diazotation de l'aniline pour l'obtention d'espèces colorées

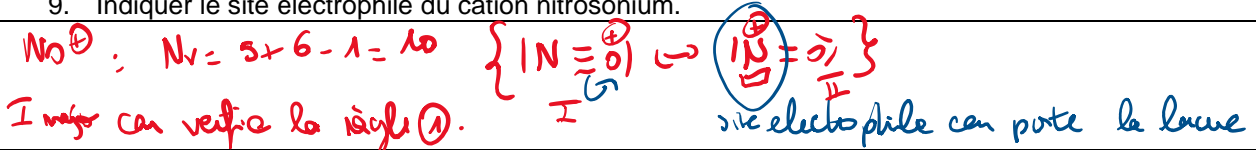
La réaction de diazotation s'effectue par action de l'acide nitreux  $HNO_2$  sur l'aniline. L'acide nitreux n'étant pas une espèce stable en solution aqueuse, il est préparé juste avant son utilisation en faisant réagir à froid de l'acide chlorhydrique ou de l'acide sulfurique sur une solution de nitrite de sodium  $NaNO_2$ .

8. Donner un schéma de Lewis pour l'ion nitrite.



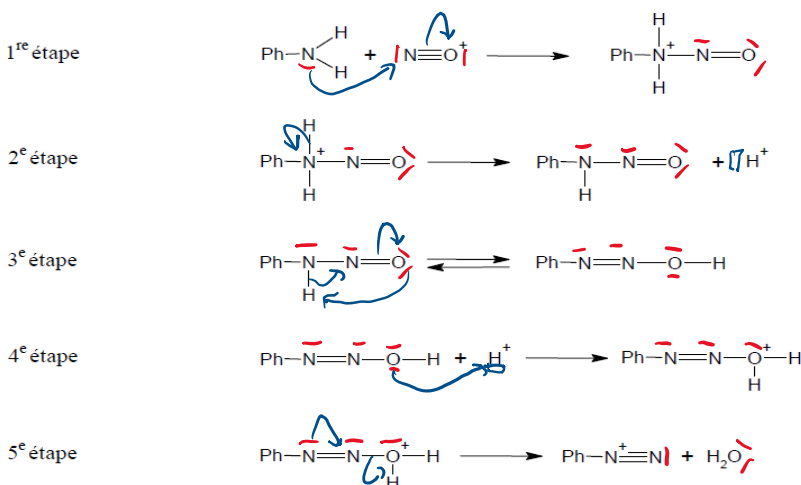
Le mécanisme de formation de l'ion benzènediazonium  $C_6H_5-N_2^+$ , par action de l'ion nitrosonium  $NO^+$  sur l'aniline  $C_6H_5-NH_2$ , est donné figure 5 en annexe, en fin d'énoncé.

9. Indiquer le site électrophile du cation nitrosonium.



10. Compléter la figure 5 en ajoutant les doublets non liants. Indiquer le mouvement des électrons pour chaque étape du mécanisme.

Figure 5



11. nature de la réaction

AE de  $NO^+$  sur  $Ph-NH_2$

A/B

prototropie

A/B

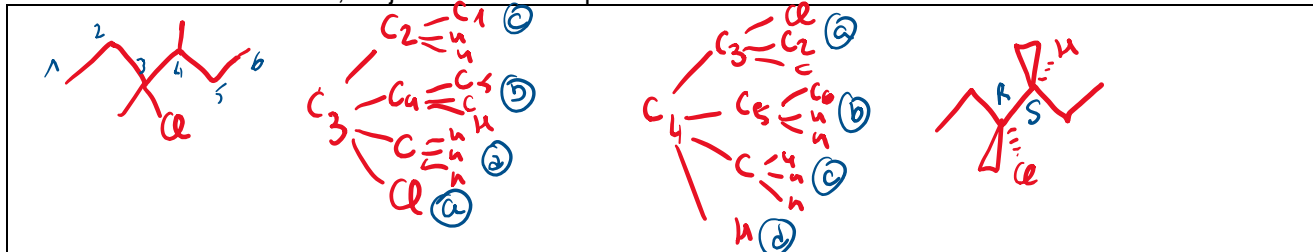
, AE, SN, E, A/B, redox...).

EXERCICE 2 :

On fait réagir le (3R, 4S)-3-chloro-3,4-diméthylhexane en présence d'ions hydroxyde. Selon les conditions opératoires 2 types de réaction peuvent avoir lieu.

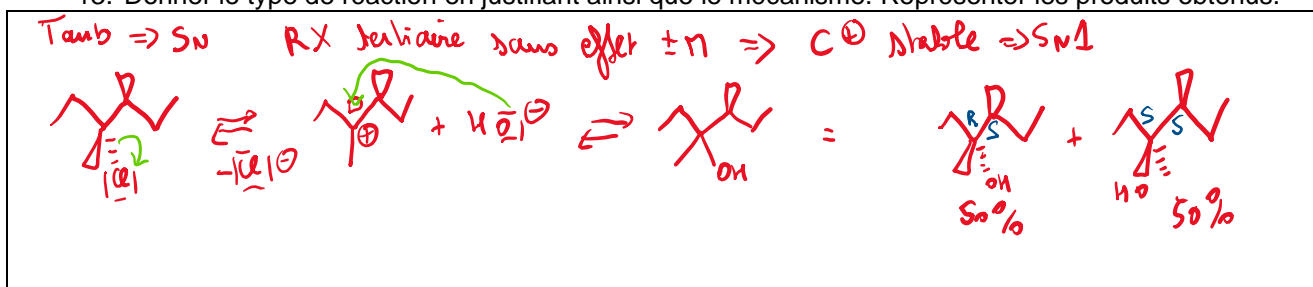
**TOUTES LES REPONSES DOIVENT ETRE JUSTIFIEES !**

12. Dessiner le réactif, en justifiant votre réponse.



**A température ambiante :**

13. Donner le type de réaction en justifiant ainsi que le mécanisme. Représenter les produits obtenus.



14. La réaction est-elle :

- régiosélective
- énantiosélective
- diastéréosélective
- énantiospécifique
- diastéréospécifique
- aucune sélectivité ?

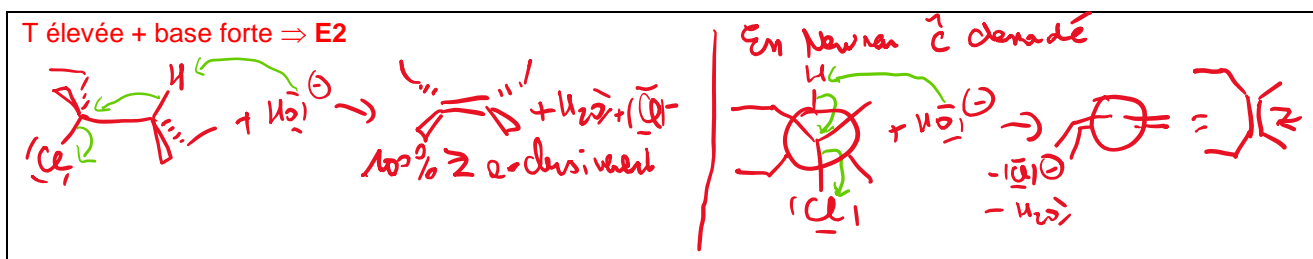
15. Le mélange obtenu est-il optiquement actif. Justifier votre réponse

**Le mélange n'est pas racémique, car constitué de 2 diastéréoisomères !**

**$\Rightarrow$  il est donc optiquement actif**

**A température élevée :**

16. Donner le type de réaction ainsi que le mécanisme, en dessinant le réactif selon une projection de Newman judicieuse. Représenter les produits obtenus.



17. La réaction est-elle :

- régiosélective  $\Rightarrow$  Zaitsev
- énantiosélective
- diastéréosélective
- énantiospécifique
- diastéréospécifique  $\Rightarrow$  les 2 groupes partants doivent être en ANTI

18. Le mélange obtenu est-il optiquement actif.

**L'alcène est NON chiral  $\Rightarrow$  optiquement inactif**

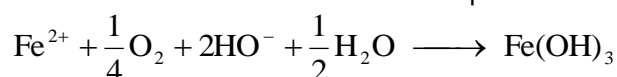
**DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2**

19. En vrac, indiquer le type de mécanisme et le produit majoritaire selon les COP suivantes

cas	Réactif	COP	Type de mécanisme, justification	Produit(s)
a)		CH <sub>3</sub> OH, T <sub>ambiante</sub>	→ S <sub>N</sub> R <sub>X</sub> I <sup>aire</sup> ⇒ C <sup>+</sup> bon Cl <sub>3</sub> Si mauvais Nu ⇒ S <sub>N</sub> 1	
b)		CN <sup>-</sup> , T <sub>ambiante</sub>	→ S <sub>N</sub> R <sub>X</sub> I <sup>aire</sup> ⇒ C <sup>+</sup> Bon C≡N <sup>-</sup> BON Nu ⇒ S <sub>N</sub> 2	
c)		HO <sup>-</sup> , Δ	→ E Base forte E2	

**EXERCICE 3 : CINÉTIQUE DE LA RÉACTION ENTRE LE DIOXYGÈNE ET Fe<sup>2+</sup>**

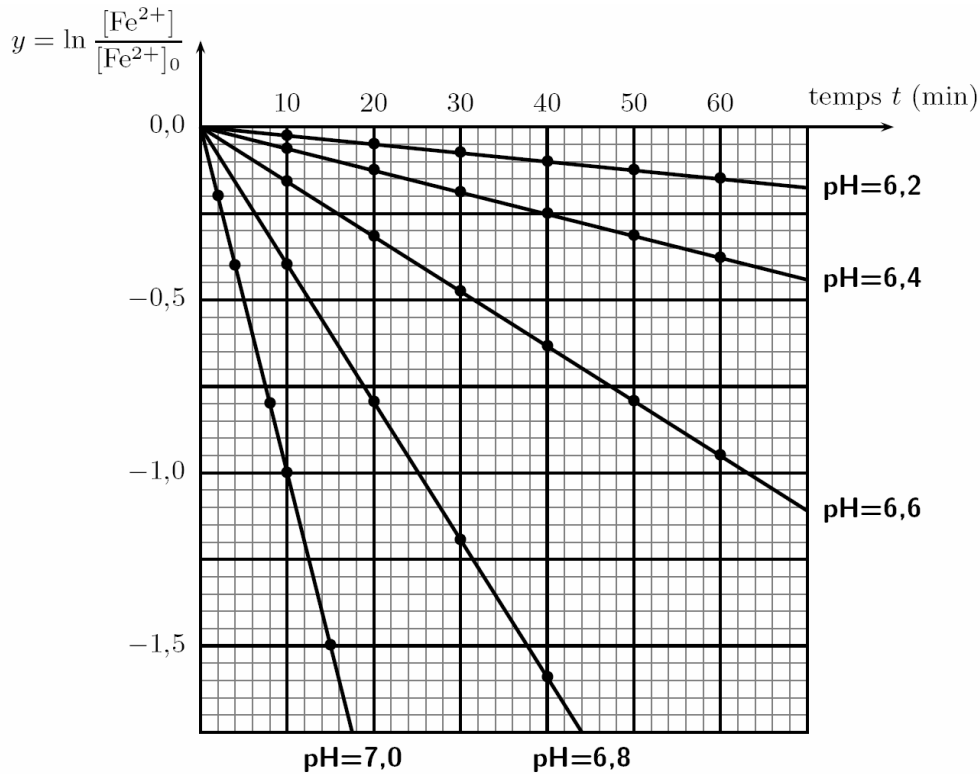
On s'intéresse à la cinétique de la réaction d'oxydation de Fe(II) en Fe(III) par O<sub>2</sub> qui joue un grand rôle dans le cycle du fer dans les eaux des lacs ou les eaux souterraines. L'équation de la réaction sera écrite :



Pour déterminer la vitesse d'oxydation dans les conditions des eaux naturelles, le système tampon des eaux naturelles a été choisi c'est-à-dire qu'un mélange de gaz O<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> dont la composition est fixée barbote dans une solution d'hydrogénocarbonate de sodium à 0,01 mol.L<sup>-1</sup>. La température est constante et égale à 25 °C. Les concentrations sont choisies de telle sorte que FeCO<sub>3</sub> ne précipite pas et comme la concentration en dioxygène dissous est proportionnelle à la pression partielle fixée en dioxygène ([O<sub>2(aq)</sub>] = k<sub>H</sub> · p<sub>O<sub>2</sub></sub>) on cherchera à montrer que la vitesse de disparition de Fe<sup>2+</sup> peut se mettre sous la forme :

$$v = k \cdot [\text{Fe}^{2+}]^\alpha [\text{HO}^-]^\beta$$

Différentes expériences sont menées à différents pH constants et à pression partielle constante en dioxygène (p<sub>O<sub>2</sub></sub> = 0,2 bar). Les résultats sont présentés dans le graphique ci-après sur lequel on a représenté les courbes ln([Fe<sup>2+</sup>]/[Fe<sup>2+</sup>]<sub>0</sub>) en fonction du temps t pour chacune des expériences menées à différents pH. On donne également les modélisations de ces courbes.



**Modélisation des courbes (t en minutes)**

À pH = 6,2,  $y = -10^{-2,6} \cdot t$   
 À pH = 6,4,  $y = -10^{-2,2} \cdot t$   
 À pH = 6,6,  $y = -10^{-1,8} \cdot t$   
 À pH = 6,8,  $y = -10^{-1,4} \cdot t$   
 À pH = 7,0,  $y = -10^{-1,0} \cdot t$

20. Montrer *clairement* que l'examen d'une seule des cinq expériences permet de déterminer un des deux ordres partiels  $\alpha$  ou  $\beta$ . Déterminer cet ordre partiel.

$\ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0}$  est une droite  $\Rightarrow \alpha=1$ , en effet le milieu étant tamponné  $[HO^-] = [HO^-]_0 = \text{constante}$   
 Si  $\alpha=1$ , alors  $v = k_{app}[Fe^{2+}] = -\frac{d[Fe^{2+}]}{dt}$   
 $\Rightarrow \ln \frac{[Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}]_0} = -k_{app}t$ , avec  $k_{app} = k[HO^-]_0^\beta$

21. Expliciter clairement une procédure basée sur une régression linéaire (à spécifier) qui permettra de déterminer l'ordre partiel manquant et la constante k associée.

Pour trouver  $\beta$ , on utilise l'influence de  $[HO^-]_0$  sur  $k_{app}$   
 Pour « faire descendre  $\beta$  » on passe au ln ou au log, or comme  $pH = pKe + \log[HO^-]_0 \Rightarrow$  on passe au log  
 $\log(k_{app}) = \log(k) + \beta \times \log([HO^-]_0)$   
 Donc  $\log(k_{app}) = \log(k) + \beta \times (pH - pKe)$   
 On trace donc  $\log(k_{app}) = f(\log([HO^-]_0)) = f(pH - pKe)$ ,  $\beta$  correspond à la pente et  $k=10^{00}$

Grandeur en ordonnée :  $\log(k_{app}) = \log(\text{- pente des droites})$   
 Grandeur en abscisse :  $pH - pKe$

*on trouverait  $\beta=2$*

Valeurs d'ordonnée :	-2.6	-2.2	-1.8	-1.4	-1.0
Valeurs d'abscisse :	-7.8	-7.6	-7.4	-7.2	-7.0

22. Ecrire la ligne (L1) du code python qui permet de faire la régression linéaire, puis celle (L2) qui permet d'afficher la valeur de l'ordre partiel manquant et celle (L3) qui affiche la valeur de k dans les conditions de l'expérience ( $\theta = 25^\circ\text{C}$  et  $p_{\text{O}_2} = 0,2 \text{ bar}$ ) ?

Des commandes python sont données en fin d'énoncé.

```

8 # 1- importation des bibliothèques
9 import numpy as np
10 import matplotlib.pyplot as plt
11
12 # 2- conditions initiales et variables
13 logkapp=np.array([-2.6,-2.2,-1.8,-1.4,-1])
14 pH=np.array([6.2,6.4,6.6,6.8,7])
15 pKe=14
16
17 #3- regression lineaire
18
19 .....
20
21 #4- affichage de la valeur de beta et de k
22
23 .....
24
25 .....
```

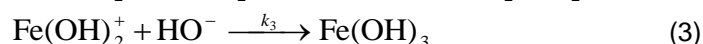
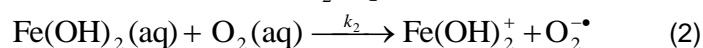
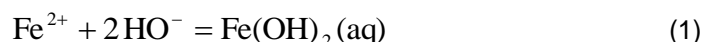
L19 : `p=np.polyfit(pH-pKe, numpy.log(kapp),1)`  
 L23 : `print('beta=',p[0])`  
 ou mieux pour contrôler les CS : `print('beta= {:.2e} s-1'.format(p[0]))`  
 L24 : `print('k=',10**p[1],'min^-1')`  
 ou mieux : `print('k= {:.2e} min^-1'.format(10**p[1]))`

23. Au laboratoire, les solutions de fer(II) sont conservées en milieu acide. Interpréter ce mode de conservation.

Plus le milieu est acide plus kapp est faible et donc plus les solutions en  $[\text{Fe}^{2+}]$  se conservent

24. Une partie du mécanisme de la réaction étudiée est proposée ci-dessous. On précise que la première étape constitue un équilibre rapidement établi de constante d'équilibre  $K^\circ$  tandis que la deuxième étape de constante de vitesse  $k_2$  est l'étape cinétiquement déterminante.

$\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{aq})$  représente une espèce solubilisée.



Montrer que cette partie de mécanisme est compatible avec les résultats expérimentaux. Quelle serait l'influence de la pression partielle en dioxygène selon ce mécanisme ?

Rmq : On ne peut pas appliquer l'AEQS car certains IR (comme  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ ) sont rapidement formés et difficilement détruits.

On applique l'AECD :  $v=v_2 = k_2 \times [\text{Fe}(\text{OH})_2] \times [\text{O}_2]$

L'équilibre 1 est rapidement atteint donc  $K = \frac{[\text{Fe}(\text{OH})_2]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2} \Rightarrow [\text{Fe}(\text{OH})_2] = K[\text{Fe}^{2+}][\text{HO}^-]^2$

Alors  $v = k_2 \times K[\text{Fe}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 \times [\text{O}_2] = k_2 \times K \times k_H \times [\text{Fe}^{2+}] \times [\text{HO}^-]^2 \times (\text{O}_2)$

On trouve un ordre global 3 :  $\alpha=1$  (comme montré précédemment),  $\beta=2$  (comme on aurait pu le trouver avec la reglin) et enfin l'ordre partiel par rapport à  $\text{O}_2$  :  $\delta=1$

#### EXERCICE 4 : ATOMISTIQUE : COMPLEXE $\text{Fe}/\text{O}_2$

On s'intéresse à la famille de la colonne du fer (Fe), du ruthénium (Ru) et de l'osmium (Os) est étudiée ; il s'agit de trois éléments métalliques – le dernier élément de la colonne, le hassium n'a pas encore été isolé au niveau macroscopique et par conséquent, ses propriétés n'ont pas encore été reportées.

25. Rappeler la règle de Klechkowski.

Remplissage des sous-couches par ordre de  $n + \ell$  croissant et à  $n + \ell$  par ordre de  $n$  croissant.

26. Établir, la configuration électronique de l'élément fer ( $Z=26$ ) dans son état fondamental et en déduire la place de cet élément dans le tableau périodique (ligne et colonne). Déterminer sa place dans la classification périodique puis identifier ses électrons de valence.

Fe :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$

Ligne : 4<sup>ème</sup> (n le plus grand)

Colonne : 8<sup>ème</sup> (car 6<sup>ème</sup> du bloc d)

e- de valence : 8 : les 2 4s et les 6 3d

27. Donner, en la justifiant, la configuration électronique de valence des ion  $\text{Ru}^{2+}$  et  $\text{Ru}^{3+}$  dans son état fondamental sachant que l'élément ruthénium est situé juste en-dessous du fer dans le tableau périodique des éléments. Peut-on dire quel cation est le plus stable ? Si oui, lequel et pourquoi ?

## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

Ru :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^2} \underline{4d^6}$   
 Ru<sup>2+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^0} \underline{4d^6}$  (on enlève les e- de plus grand n en priorité)  
 Ru<sup>3+</sup> :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 \underline{5s^0} \underline{4d^5}$   
**Ru<sup>3+</sup> est le plus stable** car sa sous-couche est exactement  $\frac{1}{2}$  remplie

28. Déterminer le numéro atomique Z de l'élément osmium, sachant qu'il est situé juste en-dessous du ruthénium.

Os :  $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 \underline{6s^2} \underline{4f^{14}} \underline{5d^6}$   
 $\Rightarrow Z(\text{Os}) = 26 + 18 + 18 + 14 = 76$

29. Quelle est la formule pour déterminer l'énergie d'une OA d'un atome poly-électronique ? Quelle est la différence importante avec celle pour l'hydrogène ?

Pour un atome poly-électronique :  $E_{n,l} = -13.6 \frac{Z^* n_l^2}{n^*^2}$  (utilisable pour H)

Pour H :  $E_n = -\frac{13.6}{n^2}$  (NON utilisable pour les atomes poly-électroniques)

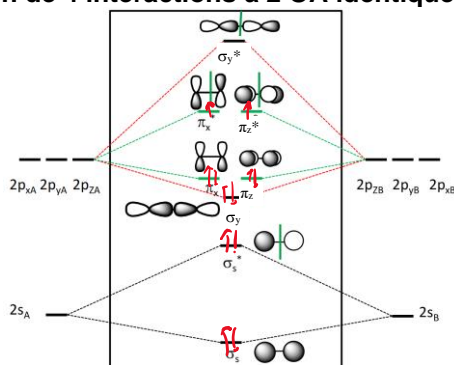
30. Quelles sont les conditions pour que 2 orbitales aient une interaction NON nulle

2 Orbitales peuvent interagir si :

- ♥ S≠0 (donc les orbitales ont même symétrie)
- ♥ la différence d'énergie entre les 2 orbitales n'est pas trop grande ( $\Delta E_{AB}$  faible < 10 eV)

31. Donner le diagramme simplifier d'OM de O<sub>2</sub>, en rappelant son principe de construction et en explicitant les interactions prises en compte. Représenter chaque OM. On prendra **y l'axe internucléaire**.

On prend en compte que les OA de valence 2s<sub>A</sub>, 2s<sub>B</sub>, 2p<sub>xA</sub>, 2p<sub>yA</sub>, 2p<sub>zA</sub>, 2p<sub>xB</sub>, 2p<sub>yB</sub>, 2p<sub>zB</sub> ⇒ 8 OM.  
 On examine les interactions,  $\bullet \bullet \bullet$ , l'axe internucléaire est y et NON z !  
 Du point de vue du recouvrement : 2s<sub>A</sub>, 2s<sub>B</sub>, 2p<sub>yA</sub>, 2p<sub>yB</sub>, interagissent ensemble  
 Puis 2p<sub>xA</sub> avec 2p<sub>xB</sub>, et enfin 2p<sub>zA</sub> avec 2p<sub>zB</sub>,  
 mais  $\Delta E_{2s,2p}$  est grand l'interaction 2s/2p<sub>y</sub> est négligeable ⇒ diagramme décorrélé  
 Finalement on a une **superposition de 4 interactions à 2 OA identiques**



32. Donner la configuration électronique et l'indice de liaison de O<sub>2</sub>

$Nv = 6 \times 2 = 12 \Rightarrow \sigma_s^2 \sigma_s^{*2} \sigma_y^2 \pi_x^2 \pi_z^2 \pi_x^{*1} \pi_z^{*1}$   
 $I = (8-4)/2 = 2 \Rightarrow$  liaison double

33. Si on veut affaiblir la liaison OO, faudrait-il ajouter ou enlever un électron ?

On peut réfléchir sur le type d'e- ajouté : si on en ajoute 1, ce sera nécessairement un antiliant ce qui va donc affaiblir la liaison ⇒ il faut ajouter 1 e-

On peut réfléchir sur l'indice de liaison  $i(\text{O}_2^-) = (8 - 5)/2 = 3/2$  alors que  $i(\text{O}_2) = (8-4)/2 = 2$

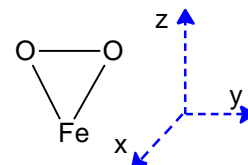
Or plus i est grand plus la liaison est forte ⇒ il faut ajouter 1 e- pour l'affaiblir

34. On s'intéresse au complexe  $\text{Fe}(\eta^2\text{-O}_2)$  :

Nous allons utiliser la méthode des fragments en considérant le fragment Fe et O<sub>2</sub>.

Quels sont les plans de symétrie de ce complexe commun avec les fragments :

- xoy
- xoz
- yoz





## DS n°1 : chimie organique de SUP, Cinétique, A1, début A2

35. On ne prend en compte que l'interaction entre les OM  $\pi^*$  de  $O_2$  et les OA d de Fe. Indiquer si ces orbitales sont symétriques S ou anti-symétriques A, par rapport aux plans déterminés dans la question précédente (ne pas remplir le tableau si le plan indiqué n'est pas plan de symétrie)

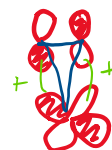
Orbitales \ Plan	$\pi_x^*$ (à dessiner)	$\pi_z^*$ (à dessiner)	$d_{xy}$	$d_{xz}$	$d_{yz}$	$d_{x^2-y^2}$	$d_{z^2}$
xoy							
xoz	A	S	A	S	A	S	S
yoz	A	S	A	A	S	S	S

36. Déterminer les interactions entre chaque  $\pi^*$  de  $O_2$  et celles des OA d du fer, qui conduisent à un recouvrement non nul. Puis dessiner ces interactions.

La  $\pi_x^*$  interagit avec la  $d_{xy}$



La  $\pi_z^*$  interagit avec la  $d_{yz}$



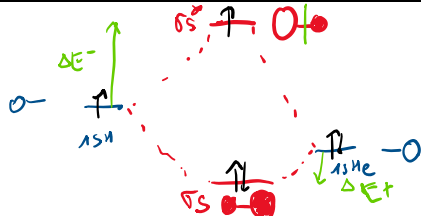
### EXERCICE 5 : ATOMISTIQUE : DIAGRAMME DE HHE

37. Quelles sont les OA pour l'hydrogène et pour l'hélium à considérer pour faire le diagramme de HHe. Qui possède les OA les plus basses et pourquoi ?

Les OA de la couche de valence : ici **1sH et 1sHe**

L'hélium étant à droite de la classification périodique a ses OA plus basses en énergie car plus électronégatif

38. Construire le diagramme d'OM : en plaçant qualitativement les OM p/r aux OA et en représentant chaque OA et OM (H sera placé à gauche).



39. Donner la configuration électronique de HHe. Cette molécule peut-elle exister ?

**HHe :  $\sigma s^2 \sigma s^*1$**

**$l = (2-1)/1 = 1/2 \Rightarrow$  la molécule peut exister**